

1902.

№ 12.

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 9. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 314. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.*

*(Ausgegeben am 13. November 1902.)*

# Inhalt.

	Seite
1. August Hagenbach. Ueber das Lithiumspectrum . . . . .	729
2. H. Konen. Ein Beitrag zur Kenntnis spectroscopischer Methoden . . . . .	742
3. E. Warburg. Ueber die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff . . . . .	781
4. G. Quincke. IV. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässeriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration . . . . .	793
5. Karl Scheel. Die Wärmeausdehnung des Quarzes in Richtung der Hauptaxe . . . . .	887
6. Franz Streintz. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern . . . . .	854
7. Alfred Färber. Ueber das Zeeman-Phänomen . . . . .	886
8. L. Zehnder. Zur Demonstration elektrischer Schwingungen . . . . .	899
9. W. Schmidt. Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen mit elektrischen Wellen . . . . .	919
10. H. du Bois. Ueber störungsfreie Differentialmagnetometer . . . . .	938
11. Theodor Wulff. Beiträge zur Kenntnis der lichtelektrischen Wirkung . . . . .	946
12. Hans Lehmann. Zur Demonstration der Fluorescenz . . . . .	964
13. Felix M. Exner. Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases . . . . .	967

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.





R  
en  
w  
G

w  
Z

ni  
be  
Se  
E  
L  
D  
ab  
fu  
di

w  
nā  
22  
di  
w

es  
en

Be

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 9.

### 1. *Ueber das Lithiumspectrum; von August Hagenbach.*

(Hierzu Taf. II, Figg. 1—4.)

Die Linienspectren der Alkalien sind, wie Kayser und Runge<sup>1)</sup> gezeigt haben, gesetzmässig gebaut. Jedes Spectrum enthält eine Hauptserie und zwei Nebenserien. Die Gleichung, welche eine solche Serie darstellt, besteht aus den drei ersten Gliedern einer Reihe und hat die Form

$$\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4},$$

wo  $\lambda$  die Wellenlänge,  $A$ ,  $B$  und  $C$  Constante und  $n$  die ganzen Zahlen von 3 an aufwärts bezeichnen.

Abgesehen von Lithium zeigen alle Alkalien Serien, die nicht aus einfachen Linien, sondern aus Doppellinien, Paaren, bestehen. Die Differenz der reciproken Wellenlängen, also der Schwingungszahlen, ist für die beiden Nebenserien eines jeden Elementes eine Constante. Für die Hauptserie gilt für die erste Linie ( $n=3$ ) dasselbe, während für die weiteren Linien die Differenz proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl abnimmt. Die Mittelwerte aus diesen Differenzen betragen für Na 172, für K 568, für Rb 2344 und für Cs 5450, wenn die Schwingungszahlen sechsstellig angegeben werden.

Diese Zahlen verhalten sich ungefähr wie die Quadratwurzeln aus den Atomgewichten der betreffenden Elemente, nämlich wie 23,0 : 40,6 : 82,6 : 126, während die Atomgewichte 22,995, 30,09, 85,2 und 132,7 betragen. Kayser und Runge, die dies Gesetz aufgestellt haben, geben aber zu, dass die Abweichungen grösser seien, wie die Beobachtungsfehler.

Beim Lithium waren die Paare überhaupt nicht gefunden, es schien auch einigermaassen plausibel, weil der Abstand entsprechend dem genannten Gesetz sehr klein zu erwarten

1) H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 28. p. 555. 1890.

war und bei den verbreiterten Linien nicht zu erkennen sein konnte. Der Abstand betrüge 17 Einheiten der sechsten Stelle der reciproken Wellenlänge, entsprechend dem Atomgewicht 7,03.

Einerseits nun um die Analogie festzustellen und anderseits um das genannte Gesetz zu prüfen, unternahm ich es weiter zu untersuchen, ob bei passenden Bedingungen nicht Dublets vorhanden sind und getrennt auftreten.

Die eventuellen Abstände der Linien waren als klein zu erwarten und lagen nicht allzu weit von der auflösenden Kraft der Gitter; deshalb versuchte ich zuerst mit einem Instrument von grösserem Auflösungsvermögen. Ich war mit einem Interferometer nach Perot und Fabry beschäftigt (dasselbe wird bei anderer Gelegenheit genauer beschrieben werden) und ich hoffte die Interferenzringe zum Entscheid über die Existenz der Paare benutzen zu können.

Der Apparat besteht bekanntlich einfach aus zwei eben geschliffenen Glasplatten, die genau parallel gestellt werden können und deren Abstand unter Beibehalten der Parallelstellung verändert werden kann. Durch dünne Versilberung der Platten wird der Intensitätsabfall der Interferenzringe verstärkt; die Steigerung der Reflexionen wirkt gerade wie die Vermehrung der Furchen beim Gitter.

Lassen wir zwei Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  auf das Instrument fallen, so entstehen Interferenzringe von jeder Wellenlänge. Ist der Abstand der Platten so gewählt, dass  $K\lambda_1$  und  $(K+1)\lambda_2$  dazwischen Platz haben beim Hin- und Hergang, so fallen für diese Stelle die beiden Ringe zusammen. Vergrössern und verkleinern wir den Abstand, so fallen die Ringe nebeneinander, verdoppeln wir den Abstand, so fallen sie wieder zusammen, halbiren wir ihn, so kommen die Ringe von  $\lambda_1$  genau zwischen die von  $\lambda_2$ .

Für den Fall der Coincidenz der Ringe gilt also

$$K\lambda_1 = (K+1)\lambda_2,$$

hieraus folgt

$$K = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

und für den Fall der Discordanz

$$2K\lambda_1 = 2(K+1)\lambda_2,$$

woraus

$$K = \frac{\lambda_1}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}.$$

Nehmen wir nun einmal für unser Lithium das Gesetz als richtig an, dass sich die Differenzen der Schwingungszahlen verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Atomgewichten, so würde für die rote Lithiumlinie, deren Wellenlänge gleich 6708 A.-E. beträgt, der Abstand 0,8 A.-E. ausmachen. Die beiden Wellenlängen würden dann sein

$$\lambda_2 = 6708,2 \text{ und } \lambda_1 = 6709,0,$$

denn es ist anzunehmen, dass in der Hauptserie die stärkere Wellenlänge die kürzere ist aus Analogie zu den anderen Alkalien, und die bis jetzt bekannte muss wohl als die stärkere angenommen werden.

Es würde also

$$\begin{aligned} K \cdot 6709,0 &= (K + 1) 6708,2 \text{ für die Coincidenz,} \\ \text{und} \quad 2 K 6709,0 &= (2 K + 1) 6708,2 \text{ für die Discordanz.} \end{aligned}$$

Es wird

$$\begin{aligned} K &= 8386 \text{ für Coincidenz,} \\ K &= 4193 \text{ für Discordanz.} \end{aligned}$$

Bei einem Wegunterschied von  $4193,0006709 = 2,81 \text{ mm}$ , was einem Abstand der Platten von 1,4 mm entspricht, müsste Discordanz zu beobachten sein, d. h. man müsste die Ringsysteme beider Wellenlängen möglichst vollkommen getrennt beobachten können, während bei einem Abstand von 2,8 mm Coincidenz, bei 4,2 mm Discordanz, bei 5,6 Coincidenz etc. eintreten müsste.

Wenn die Linien nicht scharf sind, so muss die Interferenzerscheinung noch am ehesten zu beobachten sein in der Coincidenz, d. h. bei einem Plattenabstand von 2,8 und 5,6 mm, während für den Abstand von 1,4 und 4,2 mm die Ringe nur den halben Abstand voneinander haben und eventuell nicht getrennt erscheinen.

Als Lichtquelle diente mir zum Teil ein Bunsenbrenner mit einer Perle von Lithiumcarbonat, zum Teil eine Flamme, welche zwei mit einer Lithiumsalzlösung getränkte Asbestlamellen seitlich berührten.

Die Beobachtung ergab nun folgendes: Wenn der Dampf nicht zu dicht war, mit anderen Worten, wenn die Färbung der Flamme nicht zu intensiv war, konnte man die Interferenzringe bequem beobachten und zwar bis zu einem Platten-

abstand von 5 mm, ohne mit zunehmender Entfernung der Platten eine periodische Aenderung der Deutlichkeit bez. ohne zwei sich gegeneinander verschiebende Ringsysteme zu erkennen.

Daraus konnte man den Schluss ziehen, dass im Bunsenbrenner die rote Lithiumlinie nicht doppelt ist. Die einzige Möglichkeit wäre noch, dass der Intensitätsunterschied der beiden Linien sehr gross wäre, und die eine Linie zu lichtschwach und deshalb neben der anderen nicht zu sehen wäre.

Es war demnach notwendig, grössere Helligkeit zu erzielen und ich ging deshalb zu der Untersuchung der Lithiumlinien im Bogen über.

Werfen wir einen Blick auf das Lithiumspektrum, wie es mit einem grossen Rowland'schen Concavgitter entworfen wird, so ist es zunächst auffallend, dass die Linien alle unscharf, teils nach beiden Seiten, teils nach Rot hin verbreitert sind; einzelne davon sind umgekehrt. Um sich einen Begriff von den Linien zu machen, verweise ich auf die Fig. 6, Taf. I in der Spectroskopie von Kayser, Bd. II. 1902, wo drei Linien

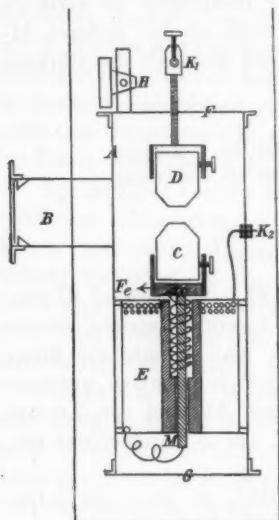


Fig. 1.

4273, 3915 und 3985 reproducirt sind; die ersten beiden entsprechen der ersten Nebenserie  $n = 5$  und  $n = 6$ , während die dritte, nach Rot hin verbreitert, der zweiten Nebenserie  $n = 6$  angehört.

Mein Bestreben ging zuerst dahin, die Linien möglichst scharf zu erhalten und deshalb construirte ich eine Bogenlampe im Vacuum, einen sogenannten „trembleur“ nach der Bezeichnung von Perot und Fabry.<sup>1)</sup> Die Fig. 1 dient zur

1) C. Fabry u. A. Perot, Journ. de phys. 9. p. 369. 1900.



besseren Orientirung. *E* stellt einen Elektromagneten vor, welcher im Innern durchbohrt ist. Durch denselben geht eine bewegliche Messingstange *M* von etwa 4 mm Durchmesser, welche oben ein Eisenstück *Fe* und darüber den Träger für die Elektrode *C* trägt. Das eine Ende der Drahtwicklung ist mit *M* verbunden, während das andere isolirt durch das Gefäss *A* durchgeführt ist. Die zweite Elektrode *D* ist mit dem Deckel *F* in ähnlicher Weise verbunden und kann in der Höhe passend verschoben werden. Im Innern des Elektromagneten ist die Durchbohrung im oberen Teil etwas erweitert, um einer schraubenförmigen Feder Platz zu geben, die dazu dient, die beiden Elektroden zur Berührung zu bringen. In der Höhe der Elektroden ist an dem Gefäss ein Ansatzrohr *B* angebracht, welches durch eine Glasplatte verschlossen wurde. Die Stromzuführung geschieht durch die Klemmen *K*<sub>1</sub> und *K*<sub>2</sub>. Der Apparat functionirt genau wie eine elektrische Klingel; bei Stromschluss wird der Eisenkern angezogen und es entsteht zwischen den Elektroden ein Bogen, beim Erlöschen findet durch die Feder wieder Stromschluss statt.

Da beim Brennen der ganze Apparat sehr heiss wird, so wird er in einen weiteren Kasten mit Wasser gestellt, so jedoch dass die Ansatzröhre *B* durchgeführt wird; dadurch wird die Glasplatte nicht gekühlt und die Condensation der Dämpfe findet fast ausschliesslich an der abgekühlten Gefässwand statt.

Als Stromquelle diente eine Accumulatorenbatte. Die Stromintensitäten wurden variirt zwischen 7 und 25 Amp. Der Deckel, der Boden und der Halter der Glasplatte wurden angeschraubt und mit einem Wachskolophoniumkitt gedichtet. Die Ansatzröhre im Deckel mit Hahn *H* wurde mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gesetzt. Es hatte keinen Zweck, die Evacuation mit einer Quecksilberpumpe auszuführen, da beim Brennen des Bogens doch sofort der Druck um mehrere Millimeter stieg und man erreichte mit der rasch wirkenden Wasserstrahlpumpe noch den niedrigsten Druck während des Brennens.

Für die Lithiumuntersuchung wurde die Kohle *C* ausgebohrt und mit geschmolzenem  $\text{LiCO}_3$  gefüllt. Es zeigte sich nämlich die Unannehmlichkeit, dass die Lithiumsalze im Vacuum

sehr rasch verdampfen und nach etwa 10 Min. war alles verdampft.

Dies und anderes veranlasste mich, die Untersuchung des Lithiumspectrums zuerst mit dem Rowland'schen Concavgitter durchzuführen, zumal ja für die zu erwartenden Abstände der Linien die auflösende Kraft des Gitters wenigstens für die längeren Wellen genügen musste.

Die oculare Beobachtung bez. die photographischen Aufnahmen wurden ausgeführt mit einem Rowland'schen Concavgitter mit 110000 Linien und einer Gitterconstante von 20000 pro Zoll; der Krümmungsradius beträgt ca. 8 m. Orientierende Aufnahmen wurden mit einem kleinen Concavgitter mit 20000 pro Zoll ausgeführt; dasselbe hat einen Krümmungsradius von 1 m.

#### Beobachtungen.

Von den langen Wellen beginnend, ist die erste die rote Linie 6708,2 ( $n = 3$ , Hauptserie). Dieselbe ist im Bogen stets umgekehrt, auch im Vacuum erzeugt; von einer zweiten Linie konnte nichts mit Sicherheit nachgewiesen werden. Sucht man den Dampf durch Verdünnen, indem man ein anderes Salz (Natriumjodid) mit wenig Lithium verbrennt, so gelingt es schliesslich, die Selbstumkehr zu verhüten; alsdann wird aber die Linie sehr lichtschwach.

Die zweite Linie 6103,77 ( $n = 3$ , I. Nebenserie) ist sehr ungünstig gelegen, weil unmittelbar daneben eine starke Calciumlinie 6102,99 gelegen ist, die im Kohlebogen stets erscheint und meistens umgekehrt auftritt.

Die dritte Linie 4972,11 ( $n = 3$ , II. Nebenserie) wird, im Vacuum erzeugt, vollkommen scharf, aber, als der zweiten Nebenserie angehörend, lichtschwach, und selbst bei langen Expositionszeiten konnte ich kein Dublet erhalten. Auf diese Linie komme ich unten noch zurück.

Günstiger gestaltete sich die Untersuchung mit der vierten blauen Linie 4602,37 ( $n = 4$ , I. Nebenserie). Diese Linie liegt auch im bestphotographirbaren Teil des Spectrums.

Die photographischen Aufnahmen dieser Linie im Bogen wiesen immer eine Selbstumkehr auf, aber, was auffallend war, die Linie war nie symmetrisch. Die Intensität dieser Linie

sieht meistens aus, wie es Fig. 2 schematisch andeutet. In der Taf. II ist Fig. 1 eine Reproduktion.

Falls diese Linie doppelt ist, so giebt es zwei Methoden, nach denen man den Beweis erbringen kann; entweder muss man dafür sorgen, dass beide Linien umgekehrt werden, ohne dass die beiden Absorptionen ineinander fließen, oder man

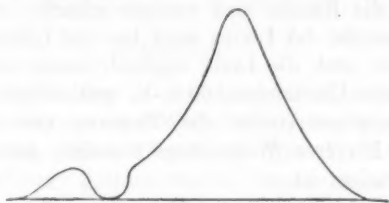


Fig. 2.

muss beide Linien als so scharfe Emissionslinien erzeugen, dass dieselben nebeneinander liegen.

Die erste Methode führte zum Ziel. Ich suchte den Dampf zu steigern und dadurch die absorbirende Schicht zu vergrößern. Eine Aufnahme mit  $\text{LiCO}_3$  im Bogen in meinem

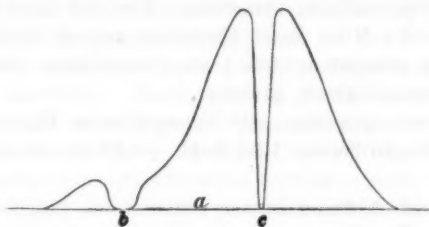


Fig. 3.

nicht evacuirten aber geschlossenen trembleur zeigte deutlich eine Intensitätsverteilung, wie es schematisch in Fig. 3 auf-gezeichnet ist. Die Stellen *b* und *c* entsprechen den Absorptionslinien. Noch bessere Resultate erhielt ich durch Verbrennen von metallischem Lithium im Bogen, wenn derselbe absichtlich ganz kurz gehalten wurde. Fig. 2 in der Taf. II zeigt zwei Aufnahmen übereinander, von denen die eine mit kurzem, die andere mit langem Bogen aufgenommen ist; dabei sieht man in der unteren die Umkehr des Paares, in der oberen

die mit kürzerem  $\lambda$  umgekehrt, während die andere nicht umgekehrt ist.

Aus allen Aufnahmen geht hervor, dass die Linie mit grösserer Wellenlänge auch die grössere Intensität besitzt, was auch bei den anderen Alkalien in den Nebenserien der Fall ist. Die Linie mit kleinerem  $\lambda$  ist immer breiter umgekehrt und die Ränder sind weniger scharf.

Die Intensität der Linien wird bei viel Lithium im Bogen sehr vermehrt und die Linie zugleich stark verbreitert; sie überdeckt unter Umständen 100 A.-E. und enthält den scharfen starken Absorptionsstreifen der längeren und den weniger scharfen der kürzeren Wellenlänge daneben, wie in Fig. 3 auf Taf. II zu ersehen ist.

Damit ist der Beweis der Paare im Lithiumspectrum erbracht.

Auffallend ist, was gegen die sonstige Erfahrung spricht, dass die schwächere Linie sich leichter umkehrt wie die stärkere.

Um nun den Abstand zu messen, habe ich Aufnahmen in erster und zweiter Ordnung gemacht und die Mitte der beiden Absorptionslinien gemessen. Von der unschärferen bestimmte ich die Mitte durch Einstellen auf die beiden Ränder. Die Messung geschah mittels eines Zeiss'schen Comparators, der 0,001 mm abzulesen gestattet.

Die Messungen von acht verschiedenen Platten ergaben als Wellenlängedifferenz 1,04 A.-E.  $\pm$  0,0367 wahrscheinlicher Fehler.

Ob dieser Abstand immer constant ist, möchte ich nicht behaupten. Es schien mir sogar, dass die Abweichungen der einzelnen Aufnahmen voneinander Werte ergeben, die grösser sind wie die Beobachtungsfehler. Man bedenke aber, dass die Mitte der schwächeren Linie aus den Messungen an den Rändern ermittelt ist und dabei stillschweigend vorausgesetzt wird, dass diese Mitte der Wellenlänge entspreche; dies wäre nur der Fall, wenn wir es mit einer symmetrischen Linie zu thun hätten. Wir wissen aber, dass die Emissionslinien des Lithiums alle unsymmetrisch sind, daher müssen es die Absorptionslinien auch sein, und wenn man die Absorptionslinien als breites Band erhält (auf der photographischen Platte bis

1 mm breit), so ist eine genaue Wellenlängebestimmung unmöglich.

Die längere und zugleich stärkere Linie lässt sich aus nahestehenden Eisenlinien ausmessen.

$$\lambda_1 = 4603,04 \pm 0,014$$

und somit die zweite

$$\lambda_2 = 4602,00.$$

Es ist sich nicht zu verwundern, dass diese Zahl bedeutend abweicht von der Wellenlänge, wie sie Kayser und Runge angeben. Eine Platte von Hrn. Prof. Kayser, die mir zur Verfügung gestellt wurde, zeigt schon die doppelte Umkehr und es lässt sich aus angebrachten Zeichen ersehen, dass die Einstellung mit dem Mikroskop auf die äusseren Ränder beider Linien gemacht wurde und daraus das Mittel genommen. Die beiden zusammenfallenden inneren Ränder, was in Fig. 3 der Stelle *a* entspricht, wurde fälschlicherweise als Eisenlinie aufgefasst. Eine fremde Linie in einem Absorptionsstreifen wäre überhaupt nur denkbar, wenn die Absorptions- und Emissionslinie nacheinander auf die photographische Platte gewirkt hätten, denn an der Stelle der Absorptionslinie wird eben jedes Licht, gleichgültig von welchem Element, absorbiert. Durch oculare Beobachtung kann man sich aber leicht vom Gegenteil überzeugen.

Durch diese Absorptionslinien waren die Doppellinien nachgewiesen, aber ich versuchte trotzdem, noch beide Linien in Emission zu erhalten. Es war dazu erforderlich die Linien so scharf zu erhalten, dass sie weniger wie 0,5 A.-E. überdeckten, denn sonst können sie nicht getrennt sein. Ich habe mich leider vergeblich bemüht, doch will ich kurz mitteilen, nach welchen Methoden ich das Spectrum erzeugt habe.

Brannte man den Bogen im Vacuum, so blieb die kleinere Wellenlänge immer noch umgekehrt, während die grössere als ziemlich scharfe Emissionslinie erschien, aber nicht vom Rande der kürzeren getrennt war.

Zu demselben Resultat kam ich durch Vermindern der Salzmenge. Es wurde zu Lithiumcarbonat ein Natriumsalz zugemischt in immer grösseren Quantitäten und es war zu

hoffen, dass die Dampfschicht so gering würde, dass keine Absorption mehr eintrat. Solange aber die kleinere  $\lambda$  noch sichtbar war, war sie auch umgekehrt.

Wurde der Bogen unter 15 Atm. Druck gebrannt, so wurde die Linie stark verbreitert, die beiden Absorptionslinien flossen in eine zusammen. Der Apparat für Druckaufnahmen wird von anderer Seite beschrieben werden. Um den Druck zu erzeugen, wurde Kohlensäure aus einer Bombe eingefüllt.

Der Bogen zwischen zwei Kohlen in einer Lösung von Lithiumnitrat in Wasser gab gar kein Lithiumspectrum, sondern nur Kohlebanden, während die Aufnahmen mit Bogen zwischen Kohle und Kohle mit geschmolzenem Lithiumcarbonat unter Wasser die Linien umgekehrt zeigten.

Ferner versuchte ich mit Funken zum Ziel zu kommen, aber auch vergeblich. Es stand mir ein grosser Inductor von Klingelfuss (Basel) mit einer Schlagweite von 1 m zur Verfügung. An den secundären Stromkreis wurden grosse Capacitäten angehängt. Als Elektroden dienten zwei Salzperlen an Platindrähten, oder auch festes Lithiumamalgam. Lithiummetallelektroden verbrannten sofort in Luft. Die photographischen Aufnahmen enthalten aber vorzugsweise viele starke Stickstofflinien; das Lithiumspectrum ist relativ schwach. Zudem liegt 4603 gerade in einer starken Gruppe von Stickstofflinien, die störend wirkt.

Nach meinen Versuchen halte ich diese Methode noch am aussichtsvollsten, falls man durch passende Selbstinduction etc. und dadurch, dass man die Funkenstrecke in andere Gase bringt, die Gaslinien möglichst entfernt, denn die Lithiumlinien erscheinen jedenfalls viel schärfer wie im Bogen.

Als Beweis der Paare genügt aber die Umkehr beider Wellenlängen und da man gleichzeitig die Wellenlängendifferenz bestimmen konnte, so ist es möglich, das Gesetz zu prüfen, ob die Differenz der Schwingungszahlen proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist. Würde für Lithium das Gesetz gelten, so müssten die Schwingungszahlen, sechsstellig geschrieben, um 17 Einheiten variiren, d. h. es würde somit für 4603 rund 0,4 A.-E. (0,37 genauer) ausmachen. Der gemessene Abstand beträgt aber 1,04 A.-E.; also eine quantitative Uebereinstimmung ist nicht vorhanden. Der wirkliche



Abstand ist mehr als doppelt so gross, wie der erwartete. Man bedenke aber, dass im Falle unsymmetrischer Verbreiterung der Abstand eventuell zu gross gemessen ist und dass das genannte Gesetz auch bei den anderen Alkalien Abweichungen aufweist, die grösser sind wie die Beobachtungsfehler. Das Gesetz ist also auch für die Alkalien wie für die Erdalkalien nur in Annäherung richtig.

Die übrigen Linien des Lithiums von kleinerem  $\lambda$  in Paare aufzulösen, ist wenig Aussicht; nicht etwa nur weil die Wellenlängendifferenz zu klein würde, sondern weil zugleich die Linien unscharf sind und die Selbstumkehr schwerer eintritt.

Die Linien der Hauptserie liegen ausser der roten alle im Ultraviolett und sind bei viel Lithium stets umgekehrt, und zwar unsymmetrisch. Die Intensitätscurve entspricht auch ungefähr Fig. 2, nur ist das Maximum nach grösseren Wellenlängen nicht so stark ausgesprochen. Entsprechend den anderen Alkalien ist auch zu erwarten, dass die kleinere Wellenlänge die stärkere ist, nur muss man hier zugleich die Annahme machen, dass sich in der Hauptserie die stärkere leichter umkehrt.

Die übrigen Linien der ersten Nebenserie liegen sehr ungünstig und sind unscharf. Schon 4132 liegt in der Bande 4216 und daher sehr unbrauchbar für difficile Unterschiede; die folgenden sind ganz unscharf. Die zweite Nebenserie ist schwächer; die erste grüne 4972, welche, wie oben erwähnt, gewöhnlich als ziemlich scharfe Emissionslinie auftritt, ist die einzige, welche ich umgekehrt erhielt. Die Intensitätscurve wird genau wie in Fig. 2. Die Reproduction Fig. 4 auf der Taf. II zeigt das Gesagte.

Die Messung der Absorptionslinie ergibt eine kürzere Wellenlänge wie die Bestimmung der Emissionslinie.

Am unteren Ende der Photographie sieht man, dass, wenn man die Linie als einfache ansehen will, selbst die Kante der Emissionslinie rechts von der umgekehrten liegt. Die Wellenlänge der Absorptionslinie ist gleich 4971,86, also gegen die Messung der Emissionslinie von Kayser und Runge 4972,11 um 0,3 A.-E. verschoben. Ich bin überzeugt, dass man es hier mit denselben Verhältnissen zu thun hat, wie bei 4603, dass diese Umkehr dem kürzeren  $\lambda$  des Paares ent-

spricht und die längere als Emissionslinie mit dem rechten Rande verschmolzen ist.

Abgesehen von dieser Analogie zu den übrigen Alkalien ist es mir gelungen, noch eine weitere zu constatiren. Lithium und Kalium ausgenommen, ist bei den Alkalien ein Paar von Linien gefunden, welches nicht in die Linien aufgenommen wird, das aber schon wegen der gleichen Schwingungsdifferenz zu den betreffenden Elementen gehören muss. Auch beim Lithium habe ich eine neue Linie gefunden, die sehr unscharf nach Rot ist. Dass sie dem Lithium angehören muss, erkennt man aus den Intensitäten auf den Photographien. Sie ändert ihre Intensität genau wie die übrigen Linien. Auf Taf. II, Fig. 3 ist sie zu sehen. Die Wellenlänge, soweit es möglich ist, die unscharfe Linie zu messen, beträgt 4636,14 (Einstellung auf die Kante).

Die Gleichungen für die Serien  $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$  liefern erst für  $n = 3$  positive Werte.  $n = 2$  und  $n = 1$  ergeben negative Zahlen. Stoney<sup>1)</sup> stellt nun in seiner Theorie über die Gesetzmässigkeiten in Spectren die Behauptung auf, diese negativen Schwingungszahlen hätten auch eine reelle Bedeutung, die Bewegung der Teilchen gehe nur im umgekehrten Sinn vor sich. Für Natrium findet man für  $n = 2$  in der II. Nebenserie die Zahlen 5561 und 5556 und dies glaubt Stoney als identisch mit dem Paar 5676 und 5670 annehmen zu sollen.

Setzt man für Lithium in der II. Nebenserie  $n = 2$ , so erhält man 6089, also ohne jegliche Annäherung an 4636. Auch ist zu bemerken, dass die Abschattirung dieser Linie nach Rot erfolgt wie bei allen übrigen Lithiumlinien, während beim Natrium dies eine Paar nach Violett unscharf ist, und alle übrigen nach Rot abschattirt sind, was Stoney als Bestätigung seiner Theorie ansieht.

Ohne Wert auf diese Speculationen zu legen, wollte ich die Thatsache bloss erwähnen und zum Schluss sei das Resultat kurz zusammengefasst.

Auch beim Lithium, wie bei den übrigen Alkalien, können Paare auftreten, was an der Linie 4603 gezeigt wurde. Die

1) G. J. Stoney, Phil. Mag. (5) 33. p. 503. 1892; H. Kayser, Spectroskopie 2. p. 523. 1902.

Wellenlängendifferenz beträgt 1,04 A.-E., was dem Gesetz, dass die Schwingungsdifferenz proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist, nur ganz annäherungsweise entspricht.

Die schwächere Linie, welche merkwürdigerweise nur umgekehrt erhalten werden konnte, scheint bei schwacher Erregung nicht sichtbar zu sein.

Ferner wurde ebenfalls entsprechend den anderen Alkalien eine neue unscharfe Linie als Lithiumlinie erkannt, als einzige, welche nicht zu einer der bekannten Serien gehört.

Bonn, Physik. Inst., 22. Juli 1902.

(Eingegangen 23. Juli 1902.)

## 2. *Ein Beitrag zur Kenntnis spectroscopischer Methoden; von H. Konen.*

(Hierzu Taf. III, Figg. 1 u. 2.)

Gegenüber dem ausgedehnten Material an exacten Messungen und Beobachtungen, das allen Untersuchungen über Gesetzmässigkeiten in Linienspectren gegenwärtig schon zu Gebote steht, ist das für Bandenspectra vorliegende noch sehr gering. Und gerade auf diesem letzteren Gebiete harren zahlreiche wichtige Probleme der Erledigung. Ja, es scheint, als ob weitere Fortschritte in der Theorie der Gasemission eine genauere Kenntnis der Bandenspectra voraussetzen, als sie uns gegenwärtig zur Verfügung steht. Ich darf mich in dieser Hinsicht lediglich auf die Problemstellung beziehen, die Kayser gegeben hat.<sup>1)</sup>

Unter den Gründen, die einer exacten Untersuchung der Bandenspectra bisher am meisten hinderlich waren, steht, neben der Vergänglichkeit der Mehrzahl der genannten Spectren, ihre Lichtschwäche obenan. Sie hat bewirkt, dass die photographische Methode und die Anwendung stark auflösender Instrumente (Rowland'scher Gitter), deren Benutzung in erster Linie die Fortschritte auf anderen Gebieten zu verdanken sind, auf die Bandenspectra bisher nur in wenigen Fällen angewendet worden sind. So liegt es nahe, zu versuchen, ob sich nicht andere, günstigere Methoden zur Erzeugung von Bandenspectren finden lassen, als die bisher benutzten. Allein auch abgesehen von diesem nächsten Zwecke ist jede Ausgestaltung der Methodik von Interesse, da es sich immer mehr als notwendig herausstellt, das Spectrum eines Körpers unter dem Einfluss der verschiedensten Erzeugungsbedingungen zu kennen.

Auf den Rat von Hrn. Prof. Dr. H. Kayser habe ich nun zunächst die Methode der Herstellung von Entladungen

1) H. Kayser, Handbuch der Spectroskopie 2. p. 495. § 400. Leipzig, bei Hirzel, 1900—1902.

in Flüssigkeiten einer genaueren Probe unterworfen. Es schien a priori nicht unwahrscheinlich, dass bei dem genannten Verfahren leichter als auf andere Weise Bandenspectra auftreten, wenn man annimmt, dass die Flüssigkeit durch grössere Wärmeentziehung und durch Beteiligung am Entladungsvorgang die Temperatur der leuchtenden Substanzen herabsetzt und ihre Strahlung modificirt; auch hatten die Arbeiten von Wilsing<sup>1)</sup>, die beim Beginn meiner Arbeit allein vorlagen, eine derartige Beeinflussung nachgewiesen und auf merkwürdige Verschiebungen und Umkehrungen in den untersuchten Funktenspectren aufmerksam gemacht. Dazu kommt noch ein Gesichtspunkt. Während nämlich bei Linienspectren meist kein Zweifel herrscht über die Zugehörigkeit eines Spectrums zu einem bestimmten Elemente, bedarf es bei Bandenspectren im Gegenteil meist einer sehr heiklen Untersuchung über die Frage, welchem Elemente oder welcher Verbindung das betreffende Spectrum zukommt; oder, wie wir uns genauer ausdrücken müssen, über die Frage: Welches Element muss zugegen sein, um die Entstehung des Bandenspectrums zu ermöglichen?

Auch in dieser Frage schien es leichter ein Urtheil zu gewinnen bei Anwendung von Flüssigkeitsentladungen, als bei Benutzung von Geisslerröhren, von Flammen oder von Bogenlicht, das in abgeschlossenen Räumen brennt. Man durfte hoffen, den Procentsatz der Verunreinigung wesentlich niedriger zu erhalten, als in Geisslerröhren, die nur minimale Mengen der zu prüfenden Substanzen enthalten neben relativ bedeutenden vom Glase, von der Pumpe, von den Schliffen und den Elektroden abgegebenen Gasmengen. Von den Flammen und vor allem von dem Bogen gilt mit Einschränkung dasselbe, während die Erhitzung der Gefässwände bez. des Brenners und der Elektroden ein weiteres ungünstiges Moment bedeutet.

Wie sich jedoch im Folgenden zeigen wird, ist die Einwirkung der umgebenden Flüssigkeit auf die Entladung wesentlich complicirter und entspricht den oben gemachten Annahmen nur in beschränktem Umfange.

1) J. Wilsing, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. p. 426—436 u. 750—752. 1899.

Ich habe die Entladungen in Flüssigkeit auf drei Arten hervorgerufen: 1. als Bogenlicht, 2. als Büschelentladung, 3. als condensirten oder nicht condensirten Funken.

Im Folgenden soll nun über die drei Verfahren berichtet werden, die dann in jedem Falle ihre Anwendung finden auf einige Metallspectren, vorzüglich das des Eisens, sowie auf die Spectra der Kohle bez. ihrer Verbindungen, die gerade in Bezug auf die oben berührten Fragen ein besonderes Interesse bieten.

### § 1. Bogen in Flüssigkeiten.

Schon Davy<sup>1)</sup> hat bemerkt, dass der Bogen brennt, auch wenn er in Wasser getaucht wird. Masson<sup>2)</sup> stellte Versuche in verschiedenen Flüssigkeiten an, fand aber nur continuirliches Licht. Liveing und Dewar<sup>3)</sup> beobachteten mit dem Auge und fanden mit Kohlestäben im Wasser die Kohlebanden, keine Cyanbanden, letztere auch nicht bei Zusatz von Ammoniak oder Salpeter. Ebenso verhielt sich Glycerin, in dem jedoch bei Zusatz von Nitrobenzol die drei „Cyanlinien“ bei 4382 erschienen. Dewar<sup>4)</sup> tauchte Platin- und Aluminiumstäbe und Drähte in verdünnte Schwefelsäure und andere Flüssigkeiten, ohne jedoch einen Bogen herzustellen und beobachtete Platinlinien und Wasserstofflinien. Indes sind alle Beobachtungen nur gelegentlich und mit dem Auge gemacht; der starke continuirliche Grund verdeckte alles und machte die Beobachtungen unsicher. Endlich hat sich neuerdings gezeigt, dass die Banden bei 4382 nicht dem Cyanspectrum, sondern dem Swanspectrum zuzählen sind.<sup>5)</sup>

Die chemischen Vorgänge, welche eintreten, wenn ein Bogen in Wasser oder anderen Flüssigkeiten, oder deren Dämpfen brennt, oder die eintreten, wenn Drähte unter den-

1) S. H. Davy, J. Roy. Inst. 1. p. 165—167. 1802. Für genauere Citate und Inhaltsangaben verweise ich hier und im Folgenden auf Kayser's Handbuch der Spectroskopie, das ich kurz citiere: H. Kayser 1. p. 172. 1900.

2) H. Kayser, l. c. 1. p. 172.

3) l. c. p. 327.

4) l. c. p. 327.

5) H. Kayser, l. c. 2. p. 480. § 391.



selben Umständen zum Glühen erhitzt werden, wurden untersucht von Lepsius<sup>1)</sup>, Bredig<sup>2)</sup>, Hofmann und Buff<sup>3)</sup>, Löb<sup>4)</sup> und anderen, ohne dass die dabei auftretenden Spectren geprüft worden wären.

Zum Betriebe des Bogens diene Gleichstrom, und zwar wurde benutzt entweder der bis 60 Amp. zu steigernde Strom einer Accumulatorenatterie von 72 Volt Spannung oder direct vom städtischen Netz abgezogener Strom, bei einer Spannung von 220 Volt. Eine Stromstärke von 20 Amp. erwies sich am günstigsten; unter 15 Amp. brennt der Bogen schlecht, über 20 Amp. wird die benutzte Flüssigkeit unnütz erhitzt.

Als Elektroden dienten Stäbe von Kupfer, Messing, Eisen und Kohle. Letztere war bei einigen Versuchen mit einem Docht von Salz versehen. Als Kohlestäbe dienten die gebräuchlichen Lampenelektroden ohne Docht; daneben benutzte ich aus Retortenkohle ausgesägte, sowie Graphitstäbe.

Zwei Metallstäbe habe ich nur bei wenigen Versuchen benutzt; denn da die schützende Oxydschicht fortfällt, die die Elektroden überzieht, wenn der Bogen in Luft brennt, so schmelzen die Stäbe sehr leicht zusammen, sobald man sie zur Berührung bringt; und dies ist um so lästiger, da der Bogen beständig neu angezündet werden muss.

Ferner war es ohne Einfluss, ob die Elektroden bis zur Spitze mit einer isolirenden Hülle überzogen waren oder nicht, auch war ihre Lage in der Flüssigkeit gleichgültig. Ich bediente mich daher meist der einfachen in der nachstehenden Figur angedeuteten Vorrichtung. *a* ist ein auf der Rückseite bei *b* versilbertes, bei *c* durchbohrtes Glasgefäß. Bei *c* ist eine Quarzplatte aufgekittet, durch die das Licht auf eine Quarzlinse fällt, die das Bild des Bogens auf dem Spalte entwirft. Das Gefäß *a* ist aussen geschwärzt. In den Fällen, wo es sich um besonders reine Flüssigkeiten handelte, oder

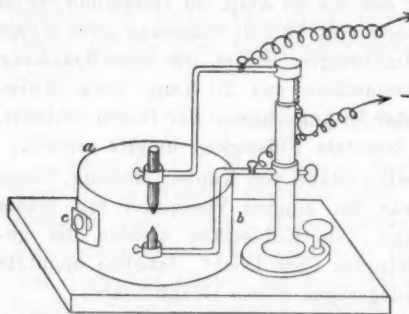
1) B. Lepsius, Chem. Ber. 23. p. 1418—1423 u. p. 1642—1646. 1890.

2) G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. 4. p. 514. 1898.

3) B. A. Hofmann u. H. Buff, Lieb. Ann. 113. p. 129. 1860.

4) W. Löb, Chem. Ber. 34. p. 915. 1901; Zeitschr. f. Elektrochem. 1902. Sep.

wo die Kette des Fensters *c* angegriffen wurden, wurde unter Verzichtleistung auf die Spectralbezirke jenseits 3000 ein nicht durchbrochenes Glasgefäß verwendet. Die die beiden Elektroden haltenden Stangen bestanden, soweit sie ins Wasser tauchten, aus Kupfer oder Messing. Sie wurden vor jedem



Versuche neu abgerieben und getrocknet; ihre Temperatur stieg während der Versuche nur um wenige Grade. Im allgemeinen berührte nur die untere die Flüssigkeit. Zur Controle wurde auch eine Anordnung angewendet, bei der die untere

Elektrode, durch einen Klotz des gleichen Materiales (Kupfer, Messing) beschwert, unmittelbar auf den Boden des Gefäßes aufgesetzt wurde. Die Stromzuleitung erfolgte ebenfalls durch ein Stück desselben Materiales. Die Ergebnisse wurden dadurch nicht beeinflusst.

Der Bogen brennt in isolirenden Flüssigkeiten ziemlich beständig. In Wasser und in Elektrolyten erlischt er dagegen sehr leicht, und man muss ihn häufig neu erregen. Dabei ist er bedeutend kleiner als in Luft. Im Wasser erreicht er bei 15 Amp. etwa eine Länge von 2 mm. Die Kohle erglüht indes nur in unmittelbarer Nachbarschaft. Dort wird die Flüssigkeit nach Analogie des Leidenfrost'schen Tropfens von der glühenden Elektrode durch eine Dampfschicht getrennt. Zugleich entsteht um den Bogen eine Glashülle, die denselben einschliesst, solange er brennt. Vertreibt man sie, so erlischt der Bogen. Um dem beständigen Wandern des Bogens vorzubeugen, ist es zweckmässig, stark zugespitzte Elektroden zu benutzen. In Fällen endlich, wo der Bogen besonders schlecht brannte, leistete eine dem Fabry-Perot'schen Trembleur ähnliche Vorrichtung<sup>1)</sup> gute Dienste.

1) H. Kayser, l. c. 1. p. 713.

In Wasser, Alkohol und Elektrolyten werden die Elektroden (Kohle oder Metallstäbe) stark verbraucht, namentlich solche aus Kohle; es bilden sich förmliche Höhlen. In anderen kohlehaltigen Flüssigkeiten wachsen sie dagegen durch Ablagerung von äusserst fester Kohle in graphitähnlicher Form.

Die umgebende Flüssigkeit wird in allen Fällen sehr bald getrübt einerseits durch abgeschleuderte Teile und Zersetzungsproducte der Elektroden, andererseits durch Abscheidungen der Flüssigkeit. Diese Trübung macht sich zuerst im kurzwelligen Teile des Spectrums geltend, sodass man nur schwierig über 2700 hinaus kommt; dazu kommt die Absorption der unzersetzten Flüssigkeit. Die einzelnen Elektrodenmaterialien verhalten sich übrigens in dieser Hinsicht sehr verschieden. Am schnellsten wird die Flüssigkeit getrübt bei Elektroden aus Kohle oder Eisen, am wenigsten unter den von mir untersuchten Körpern bei Messing; hier kommt man soweit, wie auch in Luft.

Aehnlich steht es mit den Flüssigkeiten. Anilin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, Petroleum und andere werden in wenigen Augenblicken durch Abscheidung von Kohle vollkommen undurchsichtig; dabei bezeichnet die gegebene Reihenfolge ungefähr die Schnelligkeitscala, in der Petroleum relativ am beständigsten ist. Wasser, Alkohol und Elektrolyte sind dagegen länger zu brauchen. Die Dauer des Bogens lässt sich erhöhen, wenn man beständig von unten neue Flüssigkeit zuströmen lässt, während die verbrauchte oben abgesaugt wird. Auch kann man zwischen dem Fenster des Beobachtungsgefässes und dem Bogen ein Rohr anbringen, durch das die frische Flüssigkeit vom Fenster her auf den Bogen zuströmt. Indes sind beide Verfahren nur zweckmässig, wenn grosse Flüssigkeitsmengen zu Gebote stehen. Einzelne Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, lassen sich durch Filtriren leicht von den (suspendirten Kohleteilchen befreien; alle durch Kohleabscheidung undurchsichtigen Flüssigkeiten klären sich bei längerem Stehen bis auf die durch chemische Veränderungen verursachten Färbungen. So ist es möglich, wenn es sich nicht gerade um besonders reine Stoffe handelt, dieselbe Flüssigkeit wiederholt anzuwenden.

Zur photographischen Aufnahme verwandte ich zuerst einen aus einem Steinheil'schen Flintglasprisma und einer Camera zusammengestellten Spectrographen. Es zeigte sich jedoch, dass das continuirliche Licht des Bogens zu stark war, sodass man Detail nicht erkannte.

Derselbe Nachteil zeigte sich bei Verwendung eines Prismensatzes. Ausserdem wurde hier die ultraviolette Region zu schwach und die Schärfe der Aufnahmen blieb zu gering, da sich die Platten nicht genügend schräg stellen liessen. Immerhin benutzte ich die so erhaltenen Aufnahmen zur Ergänzung des über 5550 gelegenen Spectralbezirkes.

Ich photographirte daher durchweg mit dem bereits bei anderer Gelegenheit<sup>1)</sup> von mir benutzten Rowland'schen Concavgitter von 1 m Radius. Die älteren Aufnahmen sind mit der an genannter Stelle beschriebenen Aufstellung gemacht und reichen von etwa 2700 bis 6500. Bei den neueren Versuchen befand sich das Gitter in einem zu anderen Zwecken hergestellten, lichtdichten, massiven Messingkasten. Wenn hierbei nun auch nur eine bestimmte Stellung (5500—1800) in der ersten Ordnung angewendet werden konnte, und wenn die Justirung auch weit mühseliger war, so wog der Vorteil der stabilen und nahezu unveränderlichen Aufstellung beide Nachteile reichlich auf. Nur so wurden Aufnahmen möglich, die mehrere Tage dauerten. Photographirt wurde wieder auf Films, deren Anwendung sich im Gebrauche mehrerer Jahre bewährte. Ich fand jedoch, dass sie einer sehr sorgfältigen Behandlung bedürfen, um nicht zu verderben. Namentlich ist es nötig, sie sobald wie möglich zwischen Glasplatten einzuschliessen, da das weiche Celluloid sonst zerkratzt wird.

Die Leistungen des kleinen Gitters sind vortrefflich und werden in der ersten Ordnung lediglich durch die Grösse des Silberkornes begrenzt. Beim Gebrauche zeigte sich eine merkwürdige Veränderung des Gitters. Während nämlich in früheren Jahren und bis in die letzte Zeit zur Aufnahme des Eisenbogens von 12 Amp. etwa  $2\frac{1}{2}$  Min. nötig waren und auch wiederholtes Waschen mit Ammoniak hierin keine Aenderung hervorbrachte, stieg plötzlich die Lichtstärke derart, dass nun-

1) H. Konen, Wied. Ann. 65. p. 257—286. 1898.

mehr wenige Secunden ausreichten. Die vorher und nachher benutzten Platten waren dabei aus demselben Film geschnitten, Aenderungen an der Aufstellung oder in der Art der Entwicklung nicht vorgenommen. Seitdem hat das Gitter seine erhöhte Lichtstärke bewahrt. Es gelang mir nicht, einen plausiblen Grund für diese Aenderung zu finden.

In den Fällen, wo es sich um Beurteilung von Verschiebungen handelte, wandte ich eine vor dem Spalt und getrennt vom Kasten angebrachte Blende an, die gestattete, das Vergleichsspectrum zu Anfang und zum Schlusse zu dem zu prüfenden hinzuzufügen. Der Astigmatismus des Gitters schadete unter diesen Umständen nichts, da man an den fein auslaufenden Spitzen der Linien bequem deren Coincidenz prüfen kann.<sup>1)</sup> Der Intensitätsverlust ist unmerklich. Auch der Einwand, dass verschiedene Teile des Gitters benutzt werden, zeigte sich als belanglos, da niemals Verschiebungen eintraten, wenn nur das Gitter senkrecht zu seinen Furchen voll beleuchtet war. Ich liess deshalb später das zweite Vergleichsspectrum ganz fort. Der Platz der Lichtquelle wurde niemals geändert, sondern durch Ablassen der Flüssigkeit einfach der Flüssigkeitsbogen oder Funke in einen Luftbogen verwandelt. Uebrigens finden sich in den Fällen, wo Verschiebungen eintreten, immer noch Coincidenzen genug, um die Justirung der Spectren zu prüfen.

In allen Fällen findet man zunächst ein continuirliches Spectrum, das bis ungefähr 3600 reicht und infolge der ungleichmässigen Sensibilisirung der Platten zwei Maxima zeigt. Am stärksten ist es ausgebildet bei Kohleelektroden und in Petroleum, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin etc. Es ist hier unvermeidlich und rührt zum Teil von den glühenden Elektroden, zum Teil von dem Bogen selbst her, wie man sieht, wenn man den Bogen hinreichend vergrössert auf den Spalt projicirt. Auch bei Metallelektroden findet es sich<sup>2)</sup>; es ist hier jedoch bedeutend lichtschwächer, und man kann es, selbst wenn man eine Kohleelektrode benutzt, durch kürzere Exposition fast vollständig zum Verschwinden bringen.

Neben dem continuirlichen Spectrum erhält man in allen Fällen Ca-Linien, und zwar finden sich in sämtlichen Bogen-

1) Vorbedingung ist torsionsfreie Aufstellung.

2) Es ist ja auch in Luft niemals vollkommen zu beseitigen.

aufnahmen, mit Ausnahme derjenigen in Anilin, Tetrachlorkohlenstoff und Petroleum, die beiden Linien 3934 und 3969 (H und K). Ausser diesen findet man je nach den Umständen noch weitere Bestandteile des Ca-Spectrums, und zwar gleichgültig, ob man Metallelektroden, Kohleelektroden oder verschiedene Flüssigkeiten anwendet.

Dasselbe gilt im allgemeinen für die Aluminiumlinien 3944 und 3962, neben denen in vielen Fällen eine Reihe weiterer Linien auftreten.

Weiterhin sind auch die Natrium- (*D*) Linien unvermeidlich und zwar erhält man sie nicht, wie meistens in Luft, mit Selbstumkehr, sondern als Absorptionslinien auf gleichförmigem continuirlichem Grunde. Da sie bei schwacher Entwicklung oder Verschwinden des continuirlichen Grundes unsichtbar sind, so folgt, dass es sich um gewöhnliche Absorption handelt<sup>1)</sup> und dass somit der Natriumdampf des Flüssigkeitsbogens besonders niedrige Temperatur haben muss.

Benutzt man endlich Kohleelektroden, so erscheinen meist zugleich gewisse Teile des Kohlebogenspectrums. Wir werden weiter unten genauer darauf einzugehen haben.

*Metalle.* — Von Metallspectren wurden geprüft diejenigen des Eisens, Kupfers, Messings, ferner Ca, Ba, Na, K, Li, Tl.<sup>2)</sup>

Es zeigte sich zunächst, dass niemals Bandenspectra auftreten. Man erhält vielmehr ein im allgemeinen dem Luftbogen entsprechendes Spectrum mit der Ausnahme, dass die Intensitäten der Linien geringer sind als in Luft, und dass weniger Selbstumkehrungen stattfinden. An Schärfe stehen die Linien des Flüssigkeitsbogens denjenigen des Luftbogens nicht nach, ja manche Linien sind wesentlich schärfer, sodass es sich unter Umständen empfehlen würde, den Flüssigkeitsbogen zu ihrer Untersuchung anzuwenden. Wesentliche Unterschiede finden sich dagegen hinsichtlich der relativen Inten-

1) Wenn man keine Parallele ziehen will zu den in Funkenspectren beobachteten Umkehrungen.

2) Eine Probe giebt Fig. 1 auf Taf. III, die das Spectrum eines Messingstabes zeigt, der in Wasser oder in Luft gegen einen Kohlestab brennt. Die Reproduktion liefert jedoch nur eine ungefähre Vorstellung von der Originalphotographie; oben ist der Luftbogen, Rot links, unten der Flüssigkeitsbogen.

sität der einzelnen Linien. Linien, die in Luft gleich stark sind, sind in verschiedenen Flüssigkeiten verschieden, einzelne fehlen gänzlich. Es dürften diese Erscheinungen dieselben sein, wie sie von Crew<sup>1)</sup>, Basquin<sup>2)</sup> und Porter<sup>3)</sup> beobachtet worden sind, wenn der Luftbogen in verschiedenen Gasen brannte. Eine genauere Verfolgung der erwähnten Differenzen scheint mir nicht ohne Interesse, wenngleich das Verfahren schwer exact zu gestalten ist aus Mangel an geeigneten Methoden zur spectrographischen Intensitätsmessung.

Dass auch im Luftbogen Verschiebungen und Intensitätsänderungen eintreten können, ist bekannt. Ein besonderes auffälliges Beispiel zeigt das Hg-Spectrum. Das Paar 5788 ist häufig verschoben und zeigt im oberen Teil des Bogens die umgekehrten Intensitätsverhältnisse, wie im unteren.

Ebensowenig wie neue Bandenspectra, gelang es mir, Verschiebungen in den Linienspectren aufzufinden, wenigstens soweit die Auflösung des von mir benutzten kleinen Gitters ein Urteil zulässt. In den Photographien fallen die Linien des zu prüfenden und des Vergleichsspectrums vollkommen zusammen.

Weiterhin ist die Natur der den Bogen umgebenden Flüssigkeit nahezu ohne Einfluss auf die Metallspectren.

Dies gilt zunächst streng für Alkohol, reines Wasser, Glycerin und nichtleitende Flüssigkeiten. Mit einer gewissen Einschränkung gilt es indes sogar für Salzlösungen. Am empfindlichsten sind Kohlestäbe. Trotzdem kamen in einer mehrprocentigen Lösung von Lithiumchlorid keine Lithiumlinien. In einer concentrirten Lösung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  erscheinen zwar die stärksten Linien des Baryums und des Calciums, allein sie sind unvergleichlich schwächer als in Luft und nur die stärksten Ca-Linien sind umgekehrt. Noch ausgeprägter zeigt sich diese Erscheinung, wenn man eine oder beide Elektroden aus Metall nimmt. Man erhält dann selbst in gesättigten Lösungen nur schwache Spuren des Spectrums des gelösten Metalles.

Es zeigt sich also, dass der Einfluss der umgebenden Flüssigkeit auf den Bogen nur gering ist. Die Druckzunahme

1) H. Kayser, l. c. 2. p. 255 u. 256.

2) l. c. p. 256.

3) R. S. Porter, *Astrophys. Journ.* 15. p. 274—282. 1902.



im eingetauchten Bogen ist offenbar zu gering, um Verschiebungen von messbarer Grösse hervorzubringen.

Wie es scheint, ist aber auch die Herabsetzung der Temperatur ohne Belang; nach dem Verhalten der Elektroden, die nur in einzelnen Punkten zum Glühen erhitzt werden, sollte man zwar das Gegenteil erwarten; somit bliebe die Möglichkeit, dass nicht nur die hohe Temperatur des Bogens, sondern auch directe elektrische Einflüsse das Spectrum desselben hervorrufen, als die wahrscheinlichste Annahme.

Das passive Verhalten der Flüssigkeiten gegen die Lichtentwicklung im Bogen wird verständlicher, wenn man die besonderen Umstände ins Auge fasst, unter denen der Flüssigkeitsbogen brennt. Unmittelbar an den glühenden Teilen der Elektroden befindet sich die Flüssigkeit in sphäroidalem Zustande. Das gelöste Salz bleibt zum grössten Teil in der Lösung, während die Wasserdampfhülle mit der glühenden Kohle etc. reagirt und  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$  etc. bildet. Diese Gase sind im Ueberfluss vorhanden und bilden die Dampfblase, in der der eigentliche Bogen brennt. Die Dämpfe der Flüssigkeit, die sich in der Umgebung dieser Blase bilden, werden von den von den Elektroden aufsteigenden Gasen verdrängt, die infolge ihrer höheren Temperatur (und Ionisirung) besser leiten und somit allein die elektrische oder Wärmeenergie in Licht umsetzen. Die durch Elektrolyse entstehenden Substanzen sind gegenüber den im Bogen selbst erzeugten Gasen verschwindend klein und üben keinen Einfluss. Allein das Material der Elektroden ist ausschlaggebend. Dies zeigt sich z. B. auch, wenn man Dochkohlen anwendet oder eine Bohrung einer Kohle mit Salz ausfüllt. Man erhält dann sofort die gewünschten Spectren.

*Cyan.* — Wie schon erwähnt, findet man bei Benutzung von einer oder zwei Kohleelektroden im allgemeinen noch die „Kohle“- und „Cyan“-Banden. Während jedoch die Metallspectren von der umgebenden Flüssigkeit nahezu unbeeinflusst bleiben, zeigen die Kohlespectra das entgegengesetzte Verhalten. Wir wollen zunächst das Cyanspectrum näher verfolgen. Bekanntlich erhält man, wenn der Kohlebogen in Luft brennt, in dem photographierbaren Teile des Spectrums vier mit ihren Kanten nach Rot zu gelegene Banden bei 4606,33, 4216,12,



3883,55, 3590,48 und eine Reihe weiterer, nach Violett gekehrter Banden, die jedoch nur bei langer Exposition kommen und zuerst von King<sup>1)</sup> beobachtet sind.

Die Frage nach dem Ursprung dieser Banden wird gegenwärtig wohl allgemein dahin beantwortet, dass dieselben dem Cyan zuzuschreiben seien. Es bildet daher gerade das genannte Spectrum ein besonders geeignetes Object zur Prüfung der Anwendbarkeit unserer Methode in Fragen über die Herkunft der Spectren.

Unter den genannten Banden ist diejenige bei 3883 photographisch am wirksamsten. Demnächst folgen 3590, 4216, 4606. Wir wollen daher das Vorhandensein des „Cyan“-Spectrums an der Bande 3883 prüfen.<sup>2)</sup>

Verwendet man ausgekochtes Wasser und ausgekochte Elektroden, so verschwinden alle vier Banden und es bleiben neben dem continuirlichen Grunde nur die „Kohle“-Banden und Metalllinien. Während der Bogen brennt, wird, wie schon erwähnt, die Kohle verbraucht und das Wasser zersetzt, und es entwickeln sich grosse Mengen eines Gases, das, wie schon Lepsius<sup>3)</sup> festgestellt hat, aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und geringen Mengen von Acetylen besteht.

Kleine Mengen von Luft genügen jedoch, um, wenn auch schwache Spuren des Cyanspectrums hervorzurufen. Man erhält dieses daher immer, wenn man frische Kohlen benutzt, die nicht ausgekocht sind, oder längere Zeit im Wasser gelegen haben, oder wenn man Leitungswasser anwendet. Immerhin sind dies jedoch nur Spuren der Bande 3883, während die übrigen fehlen. Man erhält auch sie, wenn man fein verteilte Luft im Ueberschuss in die Flüssigkeit einbläst, oder besser, wenn man den Bogen in starker, wässriger Lösung von Ammoniak brennen lässt. In diesem Fall tritt starke Zersetzung ein und es entsteigen der Flüssigkeit Blasen, die unter Bildung eines weissen Dampfes verpuffen. Im ersten Falle treten in der Flüssigkeit kleine Explosionen ein, wohl weil das entstehende Wassergas sich mit der Luft mischt.

1) H. Kayser, l. c. 2. p. 486.

2) Vgl. H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin p. 522. 1889.

3) B. Lepsius, Chem. Ber. 23. p. 1418—1428. 1890.

In Alkohol fehlen die „Cyan“-Banden, ebenso in  $\text{CCl}_4$  und in Petroleum; in letzterem erschien eine Spur der Bande 3883, als Kohlen angewendet wurden, die durch Glühen von Kohlestäben in Anilin hergestellt waren. Anilin wurde so stark zersetzt, dass die die Cyanbanden enthaltenden Spectralbezirke nicht fixirt werden konnten.

Brennt der Bogen in einer Lösung von Salpeter, so kommen nur Spuren der Banden; der Effect ist noch schwächer als in lufthaltigem Wasser. Nach dem, was bereits weiter oben über die Teilnahme von Salzlösungen an der Erzeugung des Bogenlichtes bemerkt wurde, kann dies negative Ergebnis nicht überraschen.

Es könnte als Widerspruch aufgefasst werden<sup>1)</sup>, wenn wir hier den Salpeter ebenso, wie früher die gelösten Salze von der Teilnahme an den Vorgängen im Bogen ausschliessen, andererseits eine Beteiligung der gelösten Luft und des gelösten Ammoniaks annehmen. Beide Voraussetzungen erscheinen jedoch verträglich. Denn einmal wird sowohl das Ammoniakgas, wie auch die Luft schon bei geringer Temperatursteigerung aus dem Wasser entwickelt, sodass diese Gase im Ueberschuss vorhanden sind. Ferner ist, wie schon Liveing und Dewar<sup>2)</sup> gezeigt haben, zur Bildung von Cyan die directe Einwirkung des Bogens nicht notwendig, vielmehr genügt die Berührung mit der glühenden Kohle. Ob dabei vielleicht als Zwischenproduct Cyanammonium entsteht, oder ob die immer in den Kohlen vorhandenen Mineralien eine Rolle spielen, lasse ich dahingestellt; vielleicht beteiligt sich auch das in wässerigen Lösungen stets entstehende Kohlenoxyd an dem Vorgang.

Auf jeden Fall zeigt sich, dass die Gegenwart von Stickstoff notwendig ist zur Entstehung der in Frage stehenden Banden, und so ergibt sich in Berücksichtigung der an der Cyanflamme gemachten Beobachtungen, sowie des Verhaltens

1) G. D. Liveing u. J. Dewar haben schon die gleiche Angabe bezüglich des Salpeters gemacht; allein da sie mit dem Auge beobachteten, konnten die Banden auf dem hellen continuirlichen Grunde nicht wahrnehmbar gewesen sein.

2) G. D. Liveing u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 30. p. 152—169. 1880; J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 30. p. 85—93. 1880.

des Luftbogens, ein neuer Beweis, dass die Banden bei 3590, 4883, 4216, 4606 in der That dem Cyan angehören.

Ich füge noch hinzu, dass es mir nicht gelungen ist, den Versuch von Liveing und Dewar<sup>1)</sup> zu wiederholen, die bei Zufügung von Nitrobenzol die Bande bei 4382 verstärkt sahen. Diese Bande kommt in Flüssigkeiten stets, wenn das „Kohle“-Spectrum vorhanden ist, auch wenn alle Cyanbanden weg sind.<sup>2)</sup> Es bestätigt sich somit die aus den Beziehungen der Wellenlängen der genannten Kanten zu den der anderen Banden des „Kohle“-Spectrums gezogene Folgerung.

*Swanspectrum.* — Die Anwendbarkeit der Methode des Flüssigkeitsbogens auf das Cyanspectrum legte es nahe, auch auf das sogenannte Kohle-Bandenspectrum dieselbe Methode anzuwenden. Die Frage nach seinem Ursprung bildet bekanntlich den Kernpunkt des Streites, der nun schon seit 50 Jahren unentschieden über die Kohlenstoffspectren geführt wird. Während man zuerst entsprechend dem Auftreten des in Rede stehenden Spectrums glaubte, die betreffenden Banden einer Kohlenwasserstoffverbindung zuweisen zu müssen, gewann allmählich unter dem Eindruck der weiten Verbreitung des Spectrums und seines Auftretens auch in Fällen, die alle anderen Elemente ausser Kohlenstoff selbst auszuschliessen schienen, die Ansicht die Oberhand, dass die Banden dem Kohlenstoff selbst als Element zuzuschreiben seien, ähnlich wie von zahlreichen anderen Elementen, sowohl Banden als Linienspectren bekannt sind. Trotzdem blieben manche Schwierigkeiten und es fehlte nicht an Vertretern einer abweichenden Ansicht. In jüngster Zeit hat nun Stokes<sup>3)</sup> die Hypothese ausgesprochen, das bisherige „Kohle“-Bandenspectrum gehöre dem Kohlenoxyd an. Smithells<sup>4)</sup> adoptirte diese Ansicht und suchte sie in einer sorgfältig abwägenden Studie der Kohlenstoffspectra zu erweisen, und Baly und Syers<sup>5)</sup> glaubten die Entscheidung herbeizuführen durch den Nachweis, dass in

1) G. D. Liveing u. J. Dewar, l. c. p. 165.

2) Vgl. auch H. Kayser, l. c. 2. p. 480. § 391.

3) G. G. Stokes, Phil. Mag. (6) 1. p. 478. 1900.

4) A. Smithells, Phil. Mag. (6) 1. p. 476—503. 1900.

5) E. C. C. Baly u. H. W. Syers, Phil. Mag. (6) 2. p. 386—391.

mit reinem Cyan gefüllten Geissleröhren das „Kohle“-Bandenspectrum ausblieb, dagegen sich zeigte, wenn Luft oder Sauerstoff zugelassen wurde.

So wenig nun zu leugnen ist, dass von den genannten Autoren und besonders von Smithells eine Reihe sehr triftiger Gründe für die Stokes'sche Hypothese beigebracht ist, und so sehr ich persönlich geneigt bin, mich derselben Meinung anzuschliessen, so scheint mir doch, dass ein *Beweis* für Stokes nicht erbracht ist.

Man kann vielmehr, wenn vielleicht auch gezwungener, alle Versuche auch im Sinne der bisher herrschenden Ansicht deuten, die das Swanspectrum dem Kohlenstoffe selbst zuschrieb. Bei Baly und Syers wird man sagen können, reines Cyan werde eben nicht dissociirt; sein Verhalten im Bogen beweist seine Beständigkeit. Fügt man dagegen Sauerstoff hinzu, so erhält man dieselben Verhältnisse wie in der Cyanflamme, das Cyan verbrennt und es bildet sich Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd, sodass wir dieselben Bedingungen erhalten, wie in einem mit diesen Gasen gefüllten Rohre etc.

So scheint mir die Frage nach dem Ursprung des Kohlebandenspectrums immer noch offen.

Ohne an dieser Stelle auf eine Würdigung der ungemein grossen Literatur der Kohlenstoffspectra eingehen zu können, möchte ich doch eine Klassification der letzteren voranschicken, ehe ich auf die genauere Begrenzung der in Rede stehenden Frage eingehe. Von der Einteilung Smithells weiche ich in einigen Punkten ab.

Ich unterscheide sechs verschiedene Spectren:

1. ein continuirliches Spectrum ohne Banden oder Linien;
2. ein Linienspectrum;
3. das Cyanspectrum mit den Kanten 3590, 3883, 4216, 4606 und den zugehörigen „Schwänzen“;
4. das sogenannte „Kohle“-Bandenspectrum oder Swanspectrum mit den Hauptkanten 5382, 4738, 5164, 5633, 6187;
5. das sogenannte Kohlenoxydspectrum mit Kanten bei 4509, 4834, 5196, 5608, 6078, 6399, 6622 etc.<sup>1)</sup>;

1) Eine genauere Untersuchung wird gegenwärtig im hiesigen Institute von Hrn. Loos ausgeführt.

6. das in Kohlenwasserstoffflammen zu findende Bandenspectrum mit den Kanten bei 4315 (Kante nach Rot), 4368, 3872 und 3627 (Kanten nach Violett).

Nr. 1 kommt, wenn man den condensirten Funken zwischen Kohleelektroden unter Wasser überspringen lässt. Wir werden weiter unten noch darauf zurückkommen.

Nr. 2 erhält man, wenn condensirte Funken zwischen Kohleelektroden überschlagen, ausserdem in vielen kohlenstoffhaltigen Dämpfen, wenn dieselben in Vacuumröhren starken Entladungen ausgesetzt werden. Wir werden es im Folgenden nicht weiter zu berücksichtigen haben.

Nr. 3 ist bereits besprochen. Man erhält es im Kohlebogen bei Gegenwart von Stickstoff, in der Cyanflamme in mit Cyangas gefüllten Vacuumröhren und wenn Funken zwischen Kohleelektroden in stickstoffhaltigen Gasen überschlagen, in der Sonne.

Nr. 4 kommt zusammen mit Nr. 6 in Kohlenwasserstoffflammen; ausserdem im Luftbogen, im Bogen, wenn er in verschiedenen Gasen brennt; im Flüssigkeitsbogen unter noch genauer zu besprechenden Umständen; in Vacuumröhren mit Kohlenwasserstoffen; in der Cyanflamme; bei mittlerem Druck in Röhren mit Kohlendioxyd während der ersten Zeit des Durchganges; in Röhren mit Kohlenoxyd; bei Funkenentladungen in feuchter Luft oder Wasserstoff<sup>1)</sup> (?), wenn man Kohleelektroden benutzt; ferner in  $\text{CS}_2$  (?),  $\text{CCl}_4$  (?),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  (?),  $\text{NO}$  (?),  $\text{NO}_2$  (?),  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  (?),  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  (?),  $\text{CN}$  (?); weiterhin wenn man Büschelentladungen in Alkohol, Glycerin, Aether, Essigsäure etc. hervorruft; ich werde noch näher hierauf einzugehen haben; endlich in der Sonne. Das auch Swanspectrum genannte Spectrum fehlt in den Flammen von  $\text{CO}$  und  $\text{CS}_2$ .

Nr. 5 erhält man als Verunreinigung in Geissleröhren, herrührend von den Fetten der Schliffe; ausserdem in Röhren mit Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd unter gewissen Umständen; endlich in Gemengen von Sauerstoff oder Luft mit zahlreichen Kohlenstoffverbindungen. Es fehlt unter anderem in Flammen,

1) Hier hat es Smithells wahrscheinlich gemacht, dass es sich um eine Verunreinigung handelte; fragliche Punkte sind durch (?) gekennzeichnet.

in der CO- oder CS<sub>2</sub>-Flamme, sowie wenn Funken in H oder Wasserdampf überschlagen.<sup>1)</sup>

Nr. 6 erhält man nur bei Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, z. B. im Bunsenbrenner. Es fehlt besonders bei Funkenentladungen zwischen Kohleelektroden in Luft, CO<sub>2</sub> und H, auch wenn Nr. 4 stark auftritt.<sup>2)</sup>

Merkwürdigerweise wird bei den meisten Beobachtern dieses letzte Spectrum fast gar nicht erwähnt, sondern das Flammenspectrum oder Swanspectrum unmittelbar mit dem Spectrum Nr. 4 identificirt. Eder hat die Spectra brennender Kohlenwasserstoffe genau untersucht und dabei die Banden 4368, 3872 und 3627 entdeckt bez. zuerst gemessen, die ihre Kante nach dem Violett hin kehren. Ich habe der ganz vortrefflichen Beschreibung Eder's nichts hinzuzufügen. Indes hat trotz der schönen Abbildung Eder's vielleicht eine Photographie Interesse, die ich bei dreitägiger Exposition des Spectrums eines Bunsenbrenners erhielt, da die Eder'schen Aufnahmen mit einem Prismenapparat hergestellt sind und daher kein normales und im Bezirk bis 3873 etwas gering dispergirtes Bild bieten.<sup>3)</sup>

Man sieht zunächst ein Stück der „Kohle“-Bande bei 5633, dann folgen die Banden bei 5164 und 4736; weiterhin kommt eine Stelle von sehr verwickeltem Bau. Es überlagern sich die mit der Kante nach Violett gerichtete Bande Eder's und die Banden 4382, 4371, 4365 mit einer Reihe feinerer Linien, die von Eder nicht angegeben, auch auf der Lichtdrucktafel nicht zu sehen sind. Ich möchte drei Bandensorten annehmen: 1. eine nach Violett gerichtete Bande, 2. die Gruppe 4382, 3. eine der Bande 4315 analog gebaute Bande, die schon durch den weiteren Abstand ihrer Linien und ihr Aussehen sich völlig von den Banden des „Kohle“-Spectrums unterscheidet und ihre Kante nach Rot richtet.

Hieran schliesst sich die starke Bande 4315; sie ist mit ihrer Kante nach Rot gerichtet und ebenso wie die folgenden

1) J. M. Eder u. E. Valenta, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien 60. p. 249. 1893.

2) l. c. p. 248.

3) Vgl. Fig. 2, Taf. III. Leider giebt auch hier die Reproduction das Original nur unvollkommen wieder. Rot ist hier rechts.

Banden schon durch ihren Bau auffällig von den „Kohle-Banden verschieden.

Dann folgt die nach Violett gerichtete Bande 3890, 3872; eine entsprechende bei 3627 ist in der Bunsenflamme zu lichtschwach.

Endlich folgen die beiden stärksten Wasserbanden.

Man könnte versucht sein, die drei nach Violett gerichteten Banden als Schwänze der Kohlebanden aufzufassen. Allein angesichts des abweichenden Baues der genannten Banden mit geringerer Kantenzahl, angesichts der Unmöglichkeit, die Bande bei 4315 zu deuten, die doch nur mit jenen zusammen auftritt und in Rücksicht darauf, dass jene vier Banden eben nur in der Flamme brennender Kohlenwasserstoffe beobachtet werden, ist man, glaube ich, gezwungen, jene Banden zu einem besonderen Spectrum zusammenzufassen.

Wir wollen dies Spectrum daher absondern; die Frage nach seiner Herkunft muss einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Es handelt sich somit hier um das Spectrum 4. Die Frage nach seinem Ursprung ist jedoch eng verknüpft mit der Frage nach der Herkunft des Spectrums 5. Denn während letzteres bisher als das Spectrum des Kohlenoxydes galt, wird jetzt von Smithells das Spectrum 4 dem Kohlenoxyd und das Spectrum 5 dem Kohlendioxyd zugeschrieben. Die genannte Theorie wird sich somit entweder an dem Spectrum 4 oder dem Spectrum 5 prüfen lassen. Wählen wir den ersten Weg, so sind daher vier verschiedene mögliche Deutungen zu berücksichtigen. 1. Das Spectrum 4 gehört dem Kohlenstoff selbst an; 2. der Kohlenstoff giebt das Spectrum 4 in ionisirtem Zustande und zwar als positives Ion; 3. das Spectrum 4 gehört einer Wasserstoffverbindung der Kohle; 4. es gehört einer Sauerstoffverbindung und zwar dem CO.

Wir wollen nun die beiden ersten Fälle zusammenfassen, da es sich beide Male um den Kohlenstoff selbst handelt.<sup>1)</sup> Ferner wollen wir den dritten Fall von vornherein ausschliessen,

1) Die Möglichkeit, die Bandenspectra dem positiven, grösseren Ion des Atoms, die Linienspectra den kleineren, negativen zuzurechnen bleibt dabei gewahrt.



da durch die Versuche mit Cyan und mit Wasserstoff etc. eine sichere negative Entscheidung getroffen ist. So bleibt nur eine Alternative.

Allein es bedarf einer noch genaueren Fragestellung. Da nämlich bisher noch keine Regel bekannt ist, durch die man entscheiden könnte, ob bei der Entstehung einer Verbindung das Spectrum einer oder beider Componenten, oder der fertigen Verbindung, oder ob alle zugleich entstehen, so bleibt auch bei dem Nachweis, dass sich eine bestimmte Verbindung bildet, immer noch die Unsicherheit, dass das beobachtete Spectrum ebensogut einer Componente, wie der fertigen Verbindung angehören kann.<sup>1)</sup>

Da nun die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass beim Entstehen verschiedener Verbindungen die reagirenden Molecüle in verschiedener Weise angeregt werden, so könnte wohl dasselbe Element bei verschiedenen Reactionen verschiedene Spectren geben, z. B. einmal das Bandenspectrum, das andere Mal das Linienspectrum. Diese Möglichkeit ist erst recht im Auge zu behalten, wenn es nicht möglich ist, mit dem Endproduct dasselbe Spectrum zu erhalten, das die Reaction gab. Gerade dieser Fall tritt aber bei der CO-Flamme und in umgekehrtem Sinne bei der CS<sub>2</sub>-Flamme ein, während CO sowohl wie CO<sub>2</sub> in Vacuumröhren beide Spectra liefern können.

Nun hat ja Smithells versucht, das Verhalten von CO und CO<sub>2</sub> in Röhren durch verschiedene Dissociationsstufen zu erklären. Allein diese Erklärung ist sehr künstlich und zum mindesten hypothetisch.

Andererseits weiss ich kein Beispiel zu nennen, für das ein Wechsel der oben bezeichneten Art sicher nachgewiesen wäre. Allein es lassen sich so viele Fälle anführen, in denen man einen Einfluss der Erregungsart annehmen kann, dass jene Möglichkeit wohl zu berücksichtigen bleibt.<sup>2)</sup>

Gelingt es also nicht, in zweifelloser Weise zu zeigen, dass das fragliche Spectrum der fertigen Verbindung zukommt, so hat selbst der Nachweis, dass z. B. CO beim Zustande-

1) Vgl. H. Kayser, l. c. 1. p. 152. § 148.

2) Vgl. H. Kayser, l. c. 2. p. 446—456.



kommen des Spectrums gebildet wird, nur die Bedeutung, zu zeigen, dass die Anwesenheit dieses oder jenes Elementes notwendig sei, um das betreffende Spectrum hervorzubringen.

Die endgültige Entscheidung ist somit nur zu erbringen, wenn man entweder bei der Kohlensäure oder dem Kohlenoxyd eines der fraglichen Spectren in Absorption nachweisen könnte oder wenn es gelänge, neue theoretische Beziehungen in Bandenspectren aufzufinden. In beiden Fällen könnten die im Ultrarot gelegenen, unzweifelhaft der Kohlensäure angehörigen Banden als Richtschnur dienen. Während mir nun das erste Verfahren nicht viel Aussicht zu haben scheint, da „Kohlenoxyd-“ oder „Kohle“-Banden unter den terrestrischen Linien des brechbareren Theiles des Sonnenspectrums bisher nicht aufgefunden worden sind und während das zweite Verfahren lediglich utopistischer Natur ist, dürfte die Untersuchung des ultraroten Theiles des in Geisslerröhren hervorgerufenen „Kohlenoxyd“-Spectrums vielleicht ausführbar sein und die Entscheidung liefern.

Vorläufig also und solange man nur im sichtbaren und ultravioletten Spectrum beobachtet, wird die Fragestellung lauten müssen: „Ist die Gegenwart von Sauerstoff zur Entstehung des „Kohle“-Bandenspectrums notwendig, oder nicht?“

Diese Frage allein konnte streng genommen in den bisherigen Untersuchungen geprüft werden und auf sie allein ist auch unsere Methode anwendbar.

Allein es muss hervorgehoben werden, dass auf diesem Wege von vornherein zwei methodische Mängel unvermeidlich sind. Denn einerseits liefert, wie schon hervorgehoben, auch die Bejahung der Frage keine Entscheidung. Andererseits hängt der Wert einer Verneinung ganz von der Empfindlichkeit spectralanalytischer Reactionen ab. Uebersteigt dieselbe gewisse Grenzen, so ist es praktisch und chemisch unmöglich, die Anwesenheit einer bestimmten Substanz auszuschliessen. Dies hat sich, wie in anderen Gebieten, so gerade auch bei den Untersuchungen über Kohlenstoffspectren aufs deutlichste gezeigt und wir können uns mit einem Hinweis auf diese bekannte Thatsache begnügen.

Man kann also jederzeit den Einwand erheben, dass Verunreinigungen zugegen gewesen seien, wenn die Existenz eines

Spectrums nachgewiesen wird, und den Einwand, dass die in Frage stehende Substanz nicht spectroscopisch reagirt habe, wenn das Spectrum ausbleibt. In der That kann ja auch der letztere Einwand unter Umständen berechtigt sein, wie die Beispiele der CO-Flamme, der CS<sub>2</sub>-Flamme, des Bogens in Salzlösungen, der Entladungen in Gasgemischen etc. zeigen. Es kommt daher ganz auf die Empfindlichkeit der Methode an. Diese lässt sich aber nicht im allgemeinen beurteilen, da eine bestimmte Art der Erzeugung leuchtender Dämpfe sehr wohl für die eine Substanz empfindlich, für die andere weniger empfindlich sein kann.

Nur innerhalb der durch eine solche Kritik gezogenen Grenzen hat daher der folgende Versuch einen Sinn; er kann gar nicht den Anspruch machen, in der Frage nach der Herkunft der Spectren 4 und 5 eine Entscheidung herbeizuführen.

Ich möchte aber besonders hervorheben, dass dasselbe den sämtlichen Untersuchungen gegenüber gilt, die bisher über unseren Gegenstand angestellt worden sind; einer jeden von ihnen ist mit demselben Rechte wie der unseren in Bezug auf die letzte Schlussfolgerung ein non liquet entgegenzusetzen.

Die Anwendung unserer Methode gestaltet sich nun äusserst einfach. Man hat Apparate, Elektroden und Flüssigkeiten möglichst zu reinigen und nun den Bogen in einer Reihe Materialien von verschiedener chemischer Zusammensetzung zu untersuchen.

Es wurden Elektroden aus Metall und aus Kohle benutzt. Die letzteren wurden in besonderer Weise zubereitet. Es wurden die betreffende Kohlestäbe oder Graphitstäbe in ein mit einer Spitze versehenes Glasrohr eingeschlossen und an eine Quecksilberpumpe angeschmolzen. Dann wurde unter beständigem Erhitzen und Durchleiten von Entladungen so stark als möglich evacuirt. Endlich wurde abgesehmolzen und die Spitze unter der Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit abgebrochen. Weiterhin wurden die Elektroden in der Flüssigkeit gekocht. Endlich wurden sie mit der Stromquelle verbunden und durch Anzünden des Bogens mit einer Graphitschicht überzogen. Dies gelang am besten in Anilin. Nuncmehr wurden sie erst benutzt.

Als Flüssigkeiten dienten Wasser, Salzlösungen, Alkohol,

Glycerin, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Ammoniak. Die Flüssigkeiten wurden als chemisch rein bezogen und, soweit möglich, über Phosphorpentoxyd im Dunkeln aufbewahrt. Nachdem ich mich überzeuge, dass Versuche, die betreffenden Substanzen weiter zu reinigen, ohne Einfluss waren, habe ich mich mit einer mittleren Reinheit der Substanzen begnügt und davon abgesehen zu versuchen, ob sich durch ein asymptotisch reinigendes Verfahren die Intensität der zu prüfenden Spectren herabsetzen liesse. Ein derartiges Verfahren erscheint mir einerseits aussichtslos, andererseits ist nach dem bereits ausgeführten das Gewicht der auf diesem Wege im günstigsten Falle zu erreichenden Resultate zu gering, um die aufgewandte Mühe zu lohnen.

Mit Metallstäben erhält man in leitenden Flüssigkeiten allein das Metallspectrum, in den unter Kohleabscheidung zersetzbaren überzieht sich das Metall mit einer Kohleschicht und man erhält dasselbe Resultat, wie mit Kohlestäben.

In destillirtem sowie in Wasserleitungswasser erhält man das vollständige Spectrum 4; dass sich dabei CO in reichlicher Menge entwickelt, ist bereits erwähnt. Einblasen von Luft ändert nichts daran.

Dasselbe beobachtet man in Alkohol und Glycerin sowie Ammoniak.

In allen diesen Fällen ist jedoch die Intensität der Banden bedeutend geringer als in Luft. Sie wird noch mehr geschwächt, wenn man einen Metallstab nimmt. Man kann dann in Flüssigkeiten die Kohlebanden völlig zum Verschwinden bringen. Dasselbe ist der Fall in sehr starken Salzlösungen. Da gleichzeitig die Cyanbanden fortfallen, so dürfte sich das Verfahren eignen zur Erzeugung von bandenfreien Metallspectren. Es ist bekannt, dass bei Einführung von Metallen die Kohlebanden und Cyanbanden auch im Luftbogen geschwächt werden. Die Kohlebanden werden dabei stärker betroffen, als die Cyanbanden.<sup>1)</sup>

In beiden Fällen liegt es nahe, im Sinne der CO-Hypothese die Erscheinung durch eine Oxydation zu erklären, durch die das Metall den Sauerstoff an sich reisst. Dieser Annahme

1) Vgl. H. Kayser, Handbuch 1. p. 167. 1900.

steht jedoch neben anderen Gründen, wie dem Auftreten von CO auch in Fällen, wo die Banden ausbleiben, und dem chemischen Verhalten des Kohlenstoffs, vor allem die Unsicherheit des Effectes entgegen. Während in den meisten Fällen bei Anwendung einer Metallelektrode im Flüssigkeitsbogen die Kohlebanden ganz fehlen oder nur in minimalen Spuren auftreten, kommen sie in anderen relativ stark. Dies ist namentlich der Fall, wenn die Kohleelektrode der positive Pol ist. Indes lässt sich die Erscheinung auch im entgegengesetzten Falle beobachten. Ich halte es für möglich, dass sich die verschiedenen Teile des Bogens sowohl in axialer, wie in radialer Richtung verschieden verhalten. Eine genauere Prüfung war jedoch wegen der Kleinheit des Flüssigkeitsbogens nicht möglich. Ausserdem ist ein Concavgitter zu einer solchen Untersuchung nicht zu gebrauchen.

Jedenfalls spielt die Temperatur der Kohleelektrode auch eine Rolle. Dieselbe ist augenscheinlich geringer bei Verwendung eines Metallstabes, wie man an dem geringeren Kohleverbrauch sowie an der Einschränkung des glühenden Bezirkes erkennt, die gerade in den Fällen zu beobachten war, in denen die Kohlebanden fehlten.

Ueber die Schwierigkeiten, die es macht, den Bogen in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Anilin und Petroleum zu untersuchen, ist bereits berichtet worden. Trotzdem gelang es in den genannten Flüssigkeiten mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs Aufnahmen zu erhalten. Der letztere wurde durch abgeschiedenen Schwefel sofort dunkelgelb gefärbt, erforderte zudem bei der von mir benutzten Anordnung eine äusserst vorsichtige Handhabung, da er grosse Mengen Dampf abgibt, die leicht durch die glühenden Kohleteile entzündet werden, die sich hin und wieder von den Elektroden ablösen. So musste die Beobachtung mit dem Auge gemacht werden.

In allen Fällen traten in deutlicher und unzweifelhafter Weise neben einem starken continuirlichen Spectrum ohne Linien (auch die Ca-Linien fehlten) die Kohlebanden auf.

In Anilin kamen die Banden bei 56, 51 und 47, von da ab wurde infolge der Zersetzung die Absorption so stark, dass keine Wirkung auf die Platte eintrat. Aus diesem Grunde wahrscheinlich sieht man auch die Cyanbande nicht. Denn

als eine Kohleelektrode durch Niederschlagen von Kohle aus Anilin hergestellt und in Petroleum benutzt wurde, zeigte sich eine Spur der Bande bei 3883.

In Tetrachlorkohlenstoff kamen die drei Banden bei 56, 51, und 47 noch stärker als in Anilin.

Am intensivsten erhält man die drei genannten Banden in Petroleum. In dieser Flüssigkeit ist ausserdem ein sehr intensives und trotz der raschen Zersetzung bis 3550 sich erstreckendes continuirliches Spectrum zu bemerken. Die in Kohlenwasserstoffflammen auftretenden, von uns als Spectrum 6 bezeichneten Banden fehlen, ebenso alle Linien.

Ocularbeobachtungen bei Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl ergaben dasselbe Resultat. Es war stets die grüne Bande, wenn auch schwach zu sehen. Indes möchte ich diese Beobachtungen nicht mit den photographisch fixirten in eine Reihe stellen, da der helle continuirliche Grund dem Auge die Beobachtung erschwert und eben nur die grüne Bande zu sehen war.

Es tritt somit der oben vorgesehene Fall ein. Schätzt man die Empfindlichkeit des Bogens gegen Spuren von Wasser oder Sauerstoff gering, so wird man aus den mitgetheilten Versuchen schliessen, dass die Gegenwart von Sauerstoff zur Entstehung des Spectrums Nr. 4 nicht notwendig sei und hieraus eine Bestätigung der alten Ansicht entnehmen, dass das sogenannte Kohlebandenspectrum seinen Namen mit Recht trage.

Auf der anderen Seite wird man die Unmöglichkeit betonen, die Kohlestäbe und die benutzten Flüssigkeiten sauerstofffrei zu erhalten und unter hoher Einschätzung der Empfindlichkeit jede Folgerung ablehnen.

Der Standpunkt, den ich einnehmen möchte, ist bereits ausführlich gegeben worden und so erübrigt mir nur noch das zusammenzustellen, was sich über die Empfindlichkeit des Flüssigkeitsbogens an Thatsachen anführen lässt.

Zunächst ist, wie schon hervorgehoben, der Bogen gegen Veränderungen der Flüssigkeit sehr unempfindlich. Salzlösungen müssen concentrirt sein, damit Metalllinien auftreten, ebenso Ammoniak, damit das Cyanspectrum kommt. Einblasen von Luft in destillirtes Wasser giebt die Cyanbanden, allein schwache Salpeterlösung ist wirkungslos.

Einblasen von Luft oder Sauerstoff beeinflusst in Wasser das Spectrum 4 nicht in bemerkbarer Weise.

Weiterhin erscheint das Spectrum 4 in allen Flüssigkeiten relativ stark. Zusatz von Alkohol zu Petroleum bringt keine bemerkbare Verstärkung hervor; trotz Zusatz von Anilin fehlt das Cyanspectrum bis auf Spuren. Das Cyanspectrum lässt sich vollständig beseitigen, obwohl Spuren von Luft an den Elektroden genügen, um es hervorzurufen.

Im Gegensatz zu alledem sind Veränderungen der Elektroden wirksam. Man erhält die Linien der in ihnen enthaltenen Metalle; Spuren von Luft an den Elektroden geben das Cyanspectrum; wurden die Kohlen aus Anilin gewonnen, so erhielt man Spuren der Bande 3883.

Man sollte also, wenn es sich um Verunreinigungen handelt, den Sitz derselben in den Elektroden suchen.

Dementgegen werden aber die Elektroden nicht verbraucht, sondern sie wachsen, ja sie lassen sich auf Metall aus der zu prüfenden Flüssigkeit niederschlagen und die sonst stets auftretenden, als Verunreinigung des Kohlespectrums niemals fehlenden Ca-Linien *H* und *K* sind trotz der Intensität des Spectrums verschwunden.

Nimmt man also die Existenz von Verunreinigungen an, so muss man dem Sauerstoff und Kohlenoxyd eine Ausnahmestellung einräumen.

## § 2. Elektrische Entladungen in Flüssigkeiten.

Abgesehen vom Bogenlichte kann man noch vier verschiedene Formen elektrischer Entladungen in Flüssigkeiten hervorrufen: 1. Glimmentladung (Wehneltunterbrecher, Starkströme), 2. Büschelentladung, 3. nicht condensirte Funken, 4. condensirte Funken.

Alle diese Arten der Entladung sind schon mannigfach beobachtet und die elektrischen Bedingungen ihrer Erzeugung mehr oder weniger eingehend verfolgt werden.<sup>1)</sup> Genauere Untersuchungen über die auftretenden Spectren haben jedoch

1) Vgl. H. Kayser, l. c. 1. p. 226—229, § 228—230; G. Wiedemann, Elektrizität, 3. Aufl. 4. p. 799—817. 1885.

nur Wilsing<sup>1)</sup>, und in neuester Zeit Hale<sup>2)</sup> und Lockyer<sup>3)</sup> angestellt. Die Arbeiten der letztgenannten wurden mir erst bekannt, nachdem der grösste Teil der vorliegenden Versuche beendet war.

Wilsing fand bei kleiner Funkenstrecke und starken, condensirten Entladungen mit verschiedenen Metallelektroden in Wasser starke continuirliche Spectra, helle und dunkle Linien, Verbreiterungen und beträchtliche, wechselnde Verschiebungen.

Hale und Lockyer wiederholten gleichzeitig die Versuche Wilsing's. Hale fand in Wasser unter Benutzung von Wechselstrom, Stahlelektroden und äusserer Funkenstrecke Umkehrungen von Teilen des Eisenspectrums, eine Erscheinung, die sich unter gewissen Bedingungen, namentlich in Salzlösungen, bis zur Umkehr des ganzen Spectrums steigerte. Ausserdem zeigten sich Verschiebungen und relative Intensitätsänderungen in einzelnen Gruppen. Mit Wehneltunterbrecher oder Inductionsapparaten blieben die Umkehrungen aus. Lockyer verwendete einen grossen Ruhmkorff'schen Apparat und erhielt Spectren mit hellen und selbstumgekehrten Linien. Ausserdem findet auch er Verbreiterungen und Verschiebungen der hellen Linien gegen die hellen. Er prüft die Spectren von Fe, Zn, Mg, Cu, Pb, Ag und teilt die beobachteten Linien in drei Klassen: 1. verbreiterte helle Linien, 2. verbreiterte helle Linien mit centraler Absorptionslinie, 3. verbreiterte helle Linien mit unsymmetrischer Absorption (Maximum der Emission nach Rot hin). Er zeigt, dass in einzelnen Fällen der eine helle Rand der selbstumgekehrten Linie schwächer sein oder ganz ausbleiben kann und fasst demnach die Verschiebungen als nur scheinbare auf. Man beobachtet eben nur den einen hellen Rand. Entsprechend wird die Verschiebung der dunklen Linien als unsymmetrische Emission bez. Absorption gedeutet.

Umkehrungen zeigen nur Fe, Zn, Mg. Endlich findet

1) H. Kayser, l. c. 1. p. 228.

2) G. E. Hale, *Astrophys. Journ.* 15. p. 132—135. 1902.

3) S. N. Lockyer, *Astrophys. Journ.* 15. p. 190—198. 1902; *Proc. Roy. Soc.* 70. p. 31—37. 1902.



auch Lockyer erhebliche relative Intensitätsunterschiede zwischen dem Luftfunken und dem Flüssigkeitsfunken.

Zur Erzeugung des Funkens bediente ich mich anfangs eines Inductoriums von 30 cm Schlagweite, in dessen secundären Stromkreis verschiedene Capacitäten eingeschaltet werden konnten.

In der letzten Zeit stand mir ein grosser, von Klingelfues gebauter Apparat zur Verfügung, der Funken von 1 m Länge liefert und vorzüglich arbeitet. Als Stromquelle diente eine Accumulatorenatterie; der Arbeitsstrom betrug bis zu 25 Amp. Ein Foucault'scher Unterbrecher unterbrach den primären Strom, während der secundäre durch Capacität auf Funken von 7—8 mm in Luft, 1 mm in Wasser condensirt werden konnte. Vor der eigentlichen Funkenstrecke und in Serie mit ihr geschaltet befand sich eine regulirbare Luft-Funkenstrecke.

Als Elektroden dienten Stäbe von 1—3 mm Dicke aus Eisen, Platin, Aluminium, Kupfer, Kohle oder Graphit. Dieselben wurden in mit Quecksilber gefüllte Glasröhren eingekittet entweder so, dass ihre Enden 5—6 cm hervorragten, oder so, dass sie bis zur Spitze von Glas eingehüllt waren. In diesem Falle wurde die Spitze der Elektrode abgeschliffen. Die Enden der Elektroden waren entweder spitz oder mit einer Platte versehen.

Der Funke bez. die Entladungen wurden in folgenden Flüssigkeiten hergestellt: destillirtes Wasser, verschiedene wässrige Salzlösungen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ), Ammoniak, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Lösungen von Schwefel oder Jod in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Glycerin, Chloroform, Terpentinöl, Petroleum und Mischungen von verschiedenen dieser Stoffe.

Versuche mit eingeschalteter Selbstinduction wurden nicht angestellt.

In Alkohol, Ammoniak, Aether, Glycerin, Wasser und sehr verdünnten Salzlösungen treten ohne eingeschaltete Capacität Büschelentladungen auf. Wie schon Riess u. a. gefunden haben, ist es dazu notwendig, die Elektroden bis zur Spitze zu isoliren. Ich verwendete daher meist Platindrähte, die in Glas eingeschmolzen und abgeschliffen waren. Je frischer die Oberfläche war, um so besser traten die Bündel auf.



Verwendet man zwei auf diese Weise präparierte Elektroden, so erhält man an beiden Polen Büschel; stellt man dagegen einer Glaselektrode eine Spitze oder Platte gegenüber, so erhält man nur an der eingehüllten Elektrode ein Büschel, die nicht bekleidete Elektrode zeigt ein schwaches Glimmlicht. Das Büschel ist intensiver am positiven Pol; man erhält es jedoch in beiden Stromrichtungen; es ist fast unabhängig von der Entfernung der Elektroden.

In stärkeren Salzlösungen, sowie in Terpentinöl, Petroleum, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Anilin erhielt ich keine Büschel.

Vorschalten einer Funkenstrecke erhöht die Lichtstärke, ist jedoch nicht notwendig.

Fügt man eine Capacität ein, so wird das Büschel sogleich zerstört.

Nähert man die Elektroden bis auf etwa 1 mm, so ändert sich plötzlich der Charakter der Erscheinung; es tritt eine Funkenentladung ein, die sich schon durch ihr intensiveres Licht bemerkbar macht und mit lebhaftem Geräusche einsetzt. Ist der Funke einmal übergesprungen, so kann man die Funkenstrecke bis auf mehrere Millimeter vergrössern; setzt er dagegen aus, so muss man wieder bis auf 1 mm heruntergehen. Die Erscheinung ist offenbar dieselbe wie in Luft, ob dieselbe Empfindlichkeit gegen Bestrahlung vorhanden ist, habe ich nicht geprüft.

Nimmt man zwei bis zur Spitze mit Glas überzogene Elektroden, so ist die Entladung lebhafter, doch ist dies Verfahren nicht zweckmässig, da die Elektroden auseinander geschleudert und bald zertrümmert werden. Schaltet man eine Funkenstrecke vor, so erhält man regelmässiger und grössere Funken; jedoch ist auch in diesem Falle Hilfsfunkenstrecke nicht notwendig zur Einleitung der Entladung.

Wird endlich der secundäre Stromkreis mit einer Capacität verbunden, so verkleinert sich die Funkenstrecke auf 1 bis 0,5 mm, die Lichtintensität wächst und der ganze Vorgang geht mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich. Bei Benutzung des grossen Inductoriums wurden spitze Drähte von mehr als 1 mm Dicke an den Enden um 180° vom Funken weggebogen, mit Glas ganz eingehüllte Elektroden sofort zer-

trümmert. Es gelang mir nicht, Kohle- oder Graphitelektroden von hinreichender Stärke herzustellen. Aus dicken Dochtkohlen wurde der Docht herausgesprengt, Lampenkohlen zersprangen in Stücke und Graphitelektroden zerbröckeln.

Alle diese mechanischen Wirkungen zeigen ebenso wie der scharfe Knall bei jeder Entladung, dass in der That hohe Drucke im Funken auftreten, womit indes keineswegs gesagt sein soll, dass dieselben allein zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen ausreichen.

Bei condensirten Entladungen ist die Hilfsfunkenstrecke von wesentlicher Bedeutung. Man erhält ohne sie nur schwer regelmässige Funken; und diese sind bedeutend kleiner. Es lässt sich in jedem Falle für gegebene Stromstärke und Funkenlänge eine günstigste Capacität und Hilfsfunkenstrecke finden.

Die Entladungen wurden in einem Glasgefäss mit Quarzfenster hervorgerufen.

Die benutzten Flüssigkeiten wurden bei jeder Art der Entladung zersetzt. Während der Büschelentladung sieht man in den Flüssigkeiten, in denen man Büschel erzeugen kann, zahlreiche kleine Gasblasen, die in der Richtung der Büschel weggeschleudert werden; ob sie elektrolytischen oder anderen Ursprungs sind, lasse ich dahingestellt.

Setzt die Funkenentladung ein, oder benutzt man gar condensirte Entladungen, so wird die Gasentwicklung äusserst lebhaft. Die chemische Natur der Zersetzungsproducte habe ich nicht untersucht.

Alle Flüssigkeiten werden auf die Dauer getrübt. Verhältnismässig lange durchsichtig bleiben: Wasser, Salzlösungen, Ammoniak, Glycerin; Aether und Alkohol nehmen eine Zwischenstellung ein, während Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroleum, Terpentinöl und Chloroform unter Abscheidung von Kohle in wenigen Augenblicken undurchsichtig werden. Der ganze Vorgang gleicht dem schon beim Bogen beschrieben.

Nur bei dem condensirten Funken konnte ich Spectraufnahmen machen. Die Spectren der Büschel sind zu lichtschwach. Zur Zeit, wo ich mit dem nicht condensirten Funken arbeitete, stand mir nur ein 30 cm-Inductorium zur Verfügung,

sodass eine Aufnahme mehrstündige Exposition erforderte. Gegenwärtig dürften sich jedoch die Photographien bei der grösseren Lichtstärke des Gitters und mit dem grossen Inductorium unschwer herstellen lassen.

In allen Flüssigkeiten, in denen sich überhaupt eine Büschelentladung hervorrufen lässt, zeigt dieselbe ein schwaches continuirliches Spectrum und daneben Linien oder Banden, die von der Flüssigkeit selbst herrühren. Metalllinien, die ihren Ursprung dem Metall der Elektroden verdanken, fehlen gänzlich, soweit sich dies nach dem dem Auge sichtbaren Spectrum beurtheilen lässt. So ist es gleichgültig, welches Metall man als Elektrode verwendet.

Anders dagegen steht es mit den umgebenden Flüssigkeiten.

In destillirtem oder Wasserleitungswasser erhält man die Natriumlinien (*D*) und die Wasserstofflinien auf schwachem continuirlichem Grunde. Linien des Sauerstoffs konnte ich nicht finden.

Fügt man dem Wasser Spuren von Salzlösungen zu, so bemerkt man keine Aenderung am Spectrum des Büschels. Dieses wird jedoch schwächer. Fügt man mehr Salz hinzu, so verschwindet es gänzlich und es bleibt nur eine äusserst schwache Glimmentladung übrig, die in verschiedenen Salzlösungen verschieden gefärbt ist und die stärksten Linien des Metalles zeigt. Einzelheiten waren wegen der Lichtschwäche nicht festzustellen.

In Alkohol erhält man neben den Natriumlinien (*D*) und den Wasserstofflinien sehr schön das Swan'sche Spectrum (Nr. 4 nach unserer Einteilung), dazu die Bande 4315 aus dem Spectrum 6. Ob die übrigen Banden dieses Spectrums vorhanden sind, muss ich aus Mangel an Photographien vorläufig unentschieden lassen.

In Aether bekommt man dasselbe Spectrum; ebenso in Lösungen von Jod oder Brom in Aether.

Ebenso erhält man das bezeichnete Spectrum in Glycerin. Hier kommen noch eine Anzahl Linien hinzu, von denen die stärksten dem Sauerstoff angehören.

In Ammoniak zeigen sich die Natriumlinien, die Wasser-

stofflinien und Ammoniakbanden. Bei Zusatz von viel Alkohol kommen dazu die Banden des erwähnten Spectrums (4 u. 6), sowie Spuren der Cyanbanden. Die letzte Beobachtung ist jedoch unsicher.

In allen genannten Fällen findet man einen wesentlichen Unterschied gegen das Verhalten des Bogens. Bei diesem sind die Elektroden für das Spectrum maassgebend, bei der Büschelentladung die Flüssigkeit. Auch zeigt sich eine gewisse Passivität der Metalle, ausser den *D*-Linien wurden keine Metalllinien im Büschelspectrum gesehen. Dies kann zum Theil durch die Lichtschwäche derselben veranlasst sein, vielleicht jedoch auch darin seinen Grund haben, dass die Anwesenheit von Metaldampf sofort den Charakter der Entladung ändert und das Auftreten von Büscheln ausschliesst. Wenigstens scheint es bisher nicht gelungen zu sein, in Metaldämpfen eine Büschelentladung hervorzubringen.

Sodann zeigt sich wieder einmal die weite Verbreitung des Swanspectrums (Nr. 4), das in den genannten Fällen sehr schön und ausgebildet auftritt. Ueber seinen Ursprung lässt sich jedoch hier nichts schliessen, da in allen Fällen zugleich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zugegen waren.

Besonders bemerkenswert und einer genaueren Prüfung bedürftig erscheint mir sodann das Auftreten der sonst fehlenden Bande 4315 in Kohlenwasserstoffen, das wieder auf die Vermutung führt, ob jene Bande nicht einem Kohlenwasserstoff selbst zuzuschreiben ist.

Geht man von der Büschelentladung über zur nicht condensirten Funkenentladung, so verstärkt sich das continuirliche Spectrum und wird besonders im Violett und Ultraviolett sehr lichtstark. Am ausgesprochensten ist dies der Fall bei Glycerin, Benzol, Anilin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Terpentinöl und Chloroform. Hier erschwert der continuirliche Grund die Beobachtung von Linien und Banden.

Ein weiterer Unterschied gegen das Büschellicht zeigt sich in Rücksicht auf die Metalle, die nunmehr auch Linien liefern; allein dieselben sind noch relativ schwach, sodass die Wirkung der Flüssigkeit überwiegt. Mit Platinelektroden fand ich im sichtbaren Theil überhaupt keine Linien. Kupfer und Eisen

gaben die stärksten Linien. Dunkle Linien habe ich nicht gefunden.

Als regelmässiger Bestandteil der Spectren trat dagegen in allen kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten das Spectrum 4 (Swan) auf; in Alkohol, Glycerin und Aether ausserdem die Bande 4315. Ob dieselbe auch in den anderen Substanzen erschien, konnte ich nicht entscheiden. Geprüft wurden: Alkohol, Glycerin, Aether, Lösungen von Jod und Brom in Aether, Schwefelkohlenstoff, Lösungen von Schwefel und von Jod in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum, Anilin, Chloroform, Terpentinöl und Tetrachlorkohlenstoff.

Bei einigen dieser Substanzen, besonders Anilin, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sieht man die Banden jedoch nur schwach auf hellem continuirlichen Grunde. Bei einigen war nur die grüne Bande zu sehen. Auch kann nicht geleugnet werden, dass das Aussehen der Banden den Gedanken an eine Verunreinigung nahelegte. Andererseits war es nicht möglich, die grüne Bande gänzlich auszulöschen und zudem war gerade in den hergehörigen Fällen der continuirliche Grund so intensiv, dass man sehr wohl die Contrastwirkung heranziehen kann, um jenen Eindruck zu erklären.

Es tritt somit wieder derselbe Fall ein, wie beim Flüssigkeitskohlebogen. Nimmt man grosse Empfindlichkeit des Funkens an, so kann man sich darauf berufen, dass Verunreinigungen nicht auszuschliessen seien und an der Kohlenoxydtheorie oder einer anderen festhalten. Im entgegengesetzten Fall wird man den entgegengesetzten Schluss ziehen und das Verhalten des Flüssigkeitsfunkens zu Gunsten der älteren Theorie deuten. Ich habe schon beim Bogen ausgeführt, was meines Erachtens von der Tragweite beider Schlüsse zu halten ist und kann für den Funken nur dasselbe wiederholen.

Der Funke in Ammoniak zeigt endlich dieselben Erscheinungen wie das Büschel, nur ist das continuirliche Spectrum stärker.

Schaltet man in den secundären Stromkreis eine Capacität ein, so erleidet das Spectrum des Funkens eine weitere Aenderung.

Zunächst steigert sich die Intensität des continuirlichen Spectrums. Dasselbe ist bis 2200 sehr lichtstark, am meisten bei Verwendung von Elektroden aus Kohle, Kupfer oder Aluminium.

Verwendet man zwei Kohleelektroden oder selbst eine Elektrode aus Kohle gegen eine solche aus Eisen, so ist es möglich, ein völlig continuirliches Spectrum zu erhalten. Nur im zweiten Falle sieht man Spuren der stärksten Eisenlinien. In Wasser, Alkohol und Salzlösungen war es mir weder mit Kohle noch Graphitelektroden möglich, eine Spur der Kohlebanden oder Cyanbanden zu erhalten.

Es ist indes, wenn auch unwahrscheinlich, so doch nicht ausgeschlossen, dass dies bei Verwendung von Anilin etc. gelingt; ich habe wegen der schnellen Zersetzung dieser Substanzen die Versuche vorläufig in dieser Richtung nicht fortgesetzt.

Gerade so passiv wie gegen den Bogen, verhalten sich die Salzlösungen auch gegen den condensirten Funken.

Das Spectrum des Elektrodenmaterials überwiegt in allen Fällen und auch in starken Salzlösungen erscheinen nur relativ schwache Linien des gelösten Metalles.

Hale hat gefunden, dass starke Salzlösungen die Eigenschaft haben, die hellen Linien des Funkens teilweise oder sämtlich in dunkle zu verwandeln. Es zeigte sich, dass der Funke des von mir benutzten Inductoriums sich anders verhält, als der von Hale angewendete Wechselstrom. In einer 9,5 proc. Lösung von  $\text{BaCl}_2$ , die nach Hale den stärksten umkehrenden Effect giebt, konnte ich überhaupt keine Umkehrung finden.

Nun giebt Hale an, Spectra, die durch Funken von Inductionsapparaten hervorgerufen seien, zeigten ebenso wie diejenigen einiger Entladungen anderen Ursprunges überhaupt keine Umkehrungen. Es gelang mir nicht, diesen Versuch zu wiederholen. Ich finde vielmehr, ebenso wie früher Wilsing, in fast allen mit Hülfe des grossen Inductoriums und Condensation hervorgerufenen Funkenspectren neben hellen auch dunkle Linien. Aus der kurzen Angabe von Hale ist nicht sicher zu entnehmen, ob in den l. c. genannten Fällen mit oder ohne Condensator gearbeitet wurde. Ich möchte das letztere annehmen und entsprechend dem beim nicht conden-

sirten Funken ausgeführt schliessen, dass die Einschaltung einer Capacität zur Erzeugung der dunklen Linien notwendig sei. Möglicherweise ist es jedoch auch wesentlich, dass Hale als Primärstrom stets Wechselstrom verwandte. Mir stand solcher nicht zur Verfügung. Es muss noch hinzugefügt werden, dass ich mit meiner Anordnung (mit Condensator) im allgemeinen weder alle dunklen noch alle hellen Linien zum Verschwinden bringen konnte.

Von Metallspectren wurden geprüft diejenigen von Eisen, Kupfer, Aluminium in verschiedenen Salzlösungen und Wasser. Neben den Flüssigkeitsfunken wurde unter den schon erwähnten Vorsichtsmaassregeln der Luftfunke zum Vergleich photographirt. Es zeigen sich eine grosse Zahl auffälliger Unterschiede zwischen beiden, wie schon Wilsing beschrieben hat.

Dass die Luftlinien fehlen, braucht kaum erwähnt zu werden.

Allein auch die Metalllinien sind im Flüssigkeitsfunken ihrer Intensität nach völlig verändert. Einige sind bis zum Verschwinden geschwächt, andere verstärkt, wieder andere umgekehrt. Hale und Lockyer haben dies schon beschrieben und einige Beispiele gegeben. Hale nennt die Eisenlinien 3763,95, 3765,69, 3767,39. Lockyer die Linien 4315 und 4337 des Eisens, 4275 und 4587 des Kupfers. Ich werde weiterhin noch mehr solcher Beispiele anführen.

Es ist nun, wie Lockyer bemerkt hat, nicht unmöglich, dass bei einzelnen Linien, die fehlen, gerade das Gleichgewicht von Emission und Absorption stattfindet, und dass die wechselnde Intensität anderer auf die wechselnden Verhältnisse der beiden genannten Grössen zurückzuführen ist, dass somit die genannte Erscheinung nichts Abnormes sei. Indes spricht gegen eine solche Erklärung das ungleiche Verhalten dicht benachbarter Linien, sodass man nach meiner Meinung gezwungen ist, charakteristische Eigentümlichkeiten der betreffenden Linien anzunehmen.

Neben den Intensitätsänderungen zeigen die Linien des Flüssigkeitsfunkens durchgreifende Unterschiede im Charakter. Lockyer unterscheidet drei Gruppen: 1. verbreiterte Linien, 2. verbreiterte Linien mit centraler Absorption, 3. verbreiterte Linien mit nicht symmetrischer Absorption (Maximum der



Emission nach Rot). Er erklärt dann weiter die gesamten beobachteten Aenderungen wie Verschiebungen, einseitige Verbreiterungen etc. aus dem unter 3. bezeichneten, von ihm zuerst studirten Vorgang.

Ich kann jedoch weder seiner Einteilung noch seiner Theorie, wenigstens in deren ganzem Umfange beistimmen.

Zunächst scheint mir nämlich, dass es sich bei Lockyer, wenn ich recht verstehe und nach den von ihm gegebenen Photographien urteile, lediglich um selbst umgekehrte Linien handelt. Es finden sich jedoch zahlreiche Linien, die unzweifelhaft nicht selbst umgekehrt, sondern dunkel auf continuirlichem Grunde sind. Die Photographien Hale's zeigen dies und ich selbst finde ebenfalls eine grosse Zahl von Fällen, von denen unten Beispiele gegeben sind. Die Klasse der dunklen Linien wäre somit der Einteilung Lockyer's hinzuzufügen. Ausserdem finden sich noch einseitig verbreiterte Linien ohne eine Spur von Absorption, und endlich verschobene helle Linien und dunkle Linien. Einzelne von den hellen Linien sind nur wenig unschärfer als die des Luftfunkens, sie stehen auf ganz schwachem continuirlichen Grunde und haben gleichmässige Begrenzung nach beiden Seiten; von Absorption ist nichts zu bemerken; trotzdem zeigen sie — wie alle verschobenen Linien, die ich fand — eine unzweifelhafte Verschiebung nach dem roten Ende des Spectrums hin. Ich nenne unter anderen unten angeführten Linien die Gruppe unterhalb 2757 des Eisenspectrums, die um etwa 1,6 A.-E. nach Rot verschoben ist.

Für diese Linien scheint mir daher die Erklärung durch unsymmetrische Verbreiterung bez. Absorption nicht ausreichend, womit jedoch keineswegs bestritten werden soll, dass die Deutung Lockyer's in zahlreichen anderen, sowie in den von ihm gegebenen Fällen zutreffend ist.

Endlich finden sich zwischen verschobenen Linien auch solche, bei denen die von mir bisher benutzte Dispersion keine Verschiebung erkennen lässt.

Bandenspectra wurden nicht beobachtet, nur im Aluminiumfunken sowie im Funkenspectrum des Kupfers traten die Wasserbanden auf; beide Male nicht verschoben, soweit die Dispersion erkennen lässt und beide Male umgekehrt.



Eine Erklärung der im Flüssigkeitsfunken auftretenden Erscheinungen zu versuchen, scheint mir vorläufig, ehe detaillirtere Untersuchungen vorliegen, zwecklos. Soviel nur dürfte sicher sein, einerseits dass die Drucksteigerung und die mit dieser vielleicht zusammenhängenden Verbreiterungen eine wichtige Rolle spielen, dass andererseits beide zur Deutung der Beobachtungen nicht hinreichen.

Ich gebe daher zum Schlusse einige *vorläufig* orientirende Beispiele von Aenderungen in den Spectren von Eisen, Kupfer und Aluminium. Sie umfassen Intensitätsänderungen, Verbreiterungen, Umkehrungen und Verschiebungen. Eine genauere Verfolgung der fruchtbaren Methode Wilsing's erfordert stärkere Auflösung, als hier angewendet wurde. Hale und Lockyer haben weitere Arbeiten in Aussicht gestellt. Jedenfalls bietet sich hier, wie überhaupt bei der Spectralanalyse der Flüssigkeitsentladungen noch ein lohnendes Gebiet für zahlreiche Untersuchungen.

#### Eisen.<sup>1)</sup>

Continuirliches Spectrum von 2750 ab nach Rot; von 2606 bis 2755 sind die Linien scharf und beträchtlich, ca. 2 A.-E., nach Rot verschoben. Von da ab steigende Unschärfe. Die Verschiebung wird geringer; 2832, 2844 concidiren anscheinend, ebenso 2869, 2967, 2970, 2983, 2994. Zahlreiche Insensitätsunterschiede, z. B. 2937, 2941, 2947, 2954. Die Doppellinie 3020,76 und 3021,10 fehlt in Wasser gänzlich, ebenso die Linien bei 3100; 2983, 3002,7 sind verstärkt, nicht verschoben.

2994,6 fehlt,	3079,8 <i>h, u,</i>
2973,4 } 2973,3 } fehlen,	3077,2 fehlt, obwohl in Luft ebenso intensiv wie 3079,8,
2967,0 { 2970,2 { verstärkt, obschon im Fun- ken in Luft schwächer als	3083,8 fehlt,
3973,4; <i>h, u</i>	3091,7 fehlt,
	3092,8 Al fehlt,

1) „fehlt“ bedeutet fehlt in Wasser; *u* = unscharf; *su* = sehr unscharf; *h* = hell auf continuirlichem Grunde; *hM* = mit heller Mitte = selbst umgekehrt; *d* = dunkel auf continuirlichem Grunde = umgekehrt.

3214,2	}	<i>h, u</i> und verschoben,
3222,2		
3225,9		
3227,9		
3231,1		
3234,1		
3239,1	}	Cu verstärkt; <i>u</i> , verschoben nach Rot,
3247,7		
3306,1	}	<i>u, h</i> , verschoben,
3306,5		
3440,1	}	<i>u, h</i> und verschoben.
3441,1		
3444,0		
Von hier ab fehlen zahlreiche Linien, z. B. 3475,76, 3490,72, 3497,99		
3554,2		verstärkt, <i>h, u</i> ,
3555,0	}	fehlen,
3557,0		
3558,7		
3565,5		
3570,3	}	<i>h, u</i> , verschoben, roter Rand
3581,3		
3605,6	}	<i>h, u</i> , verschoben, 3606,8
3606,8		
		stärker als 3605,
3608,99		fehlt,
3621,6		<i>u, h</i>
3618,9	}	<i>h</i> ? einseitig unscharf (oder
3631,6		
		<i>h M</i> ?) verschoben,
3638,5	}	verstärkt, <i>u, h</i> ,
3640,5		
3647,99		fehlt, obwohl sonst stark,
3649,7		<i>h, u</i> , schwächer,
3651,6		<i>h, u</i> , verstärkt,
3669,7	}	<i>s u, h</i> verstärkt,
3677,8		
3680,0	}	fehlen,
3686,1		
3687,8		
3705,7		<i>u</i> , sehr schwach,
3709,4		<i>h, u</i> ,
3716,6		<i>d</i> , verschoben,
3720,1		fehlt,
3722,7		verstärkt, <i>h, u</i> ,

3727,8	<i>h, s u</i> ,
3732,5	<i>h, u</i> ,
3733,5	<i>d</i> , stark, verschoben,
3735,0	} <i>h, h</i> , verschoben geschwächt,
3735,5	
3737,3	<i>h, u</i> , verschoben, am stärksten von der Gruppe von 3732 ab; in Luft ist 3735 stärker,
3743,5	<i>h, u</i> , verschoben, verstärkt,
3745,95	} <i>h, u</i> , verschoben,
3748,4	
3749,6	
3758,4	
In diesem Triplet fehlen in Wasser die beiden äusseren Linien fast ganz. Die mittlere Linie ist verstärkt. In Luft sind die Randlinien bedeutend stärker; ausserdem ist 3765,7 verschoben;	
3763,9	
3765,7	
3767,3	
3815,9	<i>h, u</i> , verschoben,
3820,6	<i>d</i> , verschoben, stärkerer Rand nach Rot. Doch kann dies auch durch die überlagerte, nicht umgekehrte Linie 3821,3 vorgetäuscht werden,
3824,6	} <i>h, u</i> , verschoben,
3826,0	
3828,0	
3834,4	} <i>h, u</i> , verschoben,
3839,4	
3840,6	
3841,2	fehlt,
3843,4	<i>h, u</i> ,
3846,96	fehlt,
3850,1	} fehlen,
3850,96	
3860,0	<i>d</i> , verschoben,
3865,7	<i>h, u</i> ,
3867,3	<i>h, u</i> ,
3872,6	<i>h, u</i> , verschoben,
3878,8	} <i>h, u</i> , geschwächt,
3878,1	
3886,4	<i>d</i> , verschoben,
3887,1	<i>d</i> , verschoben,

3888,6	<i>u</i> , verschoben, einseitiger Rand?	4191,6	} fehlen,
3895,8	fehlt,	4195,5	
3898,0	verstärkt, <i>h</i> , <i>u</i> ,	4199,2	<i>h</i> , verstärkt,
3899,8	fehlt,	4198,4	fehlt,
3903,1	<i>u</i> , verstärkt, verschoben,	4202,2	geschwächt, <i>h</i> , <i>u</i> ,
3906,6	fehlt.	4204,1	<i>h</i> , <i>u</i> , verstärkt,
Die Gruppe bei 3917 ist <i>h</i> , <i>u</i> .		4210,5	fehlt,
3920,4	fehlt,	4219,5	verstärkt, <i>u</i> , verschoben,
3923,0	fehlt,	4222,3	fehlt,
3928,0	fehlt,	4227,6	fehlt,
3930,3	fehlt,	4233,8	sehr schwach,
3935,9	sehr verstärkt, <i>h</i> , <i>u</i> ,	4236,1	sehr schwach,
3950,1	<i>u</i> , <i>h</i> , verstärkt,	4250,9	} <i>h</i> , <i>u</i> , verschoben, stärker nach Rot,
3956,8	fehlt, sonst sehr stark,	4250,3	
3969,3	<i>h</i> , <i>u</i> , geschwächt,	4260,6	
3997,4	<i>h</i> , <i>u</i> , verstärkt (so hell wie 4005),	4271,3	
4005,83	<i>h</i> , <i>u</i> ,	4271,9	} schwach <i>u</i> , <i>h</i> ,
4009,8	} verstärkt, schwach <i>u</i> ,	4282,6	
4014,6		4294,3	
4021,9		4299,4	} <i>u</i> , <i>h</i> , nach Rot verschoben.
4030,8		4308	
4033,2	} Mn fehlen,	4336	} Rote Seite stärker,
4034,6		4315,2	
4045,9	} <i>h</i> <i>M</i> , verschoben nach Rot; rote Seite stärker,	4337,1	} <i>s</i> <i>u</i> , <i>h</i> , sehr schwach,
4063,6		4352,9	
4071,8		4383,7	} <i>h</i> <i>M</i> , verschoben, rote Seite stärker,
4118,6		4404,9	
4132,9	} <i>h</i> , <i>u</i> ,	4415,3	} <i>h</i> , <i>u</i> , verstärkt,
4144		4528,8	
4154,5	} <i>h</i> , <i>u</i> ,	4466,7	
4154,9		4476,2	
4181,9	verstärkt, <i>h</i> , <i>u</i> ,	4494,7	} <i>h</i> <i>M</i> , verschoben; rote Seite stärker.
4187,17	} geschwächt, <i>h</i> , <i>u</i> ,	4957,84	
4187,92		4957,43	
		4920,6	
		4891	
		4871,4	

## Aluminium.

Sehr intensives, continuirliches Spectrum von 2300 ab. Auf demselben sieht man merkwürdigerweise die beiden Banden des Wasserdampfes bei 2811 und 3089, 3067, 3063. Sie

sind beide umgekehrt und erscheinen als helle Linien auf dunklem Grunde.

2568,1 } *d*, äusserst schwach.  
2575,2 }

Die Linien bei 2810 fallen in  
die Wasserbände.

3082,3 } *d*, anscheinend nicht ver-  
3092,62 } schoben,  
3092,96 }

3587,1 *s u, h*, schwach,

3944,1 } *d, u*, schwach.

3961,7 }

Die übrigen Linien fehlen.

### Kupfer.

Auch bei Kupfer findet man ein, wenn auch nicht so intensives continuirliches Spectrum wie bei Aluminium, dazu die schon erwähnten Wasserbänden.

Umgekehrt sind ausser den letztgenannten nur die beiden Linien 3244,7 und 3274,1 des Kupfers, die sehr verbreitert und anscheinend nicht verschoben, auf continuirlichem Grunde stehen und so für das Spectrum charakteristisch sind. Daneben giebt es in der Nähe von 2500 noch einige helle, vereinzelte Linien, denen im Spectrum des Luftfunken nichts entspricht.

Im Ultraviolett sind die Kupferlinien bedeutend lichtstärker als im Luftfunken.<sup>1)</sup>

2369,97 schwach *u*,  
2400,2 schwach *u*,  
2408,6 nach Rot verbreitert.

Von hier ab bis 281 sind alle Linien einseitig nach Rot verbreitert, anscheinend ohne Verschiebung. Sie sind bedeutend gegen den Luftfunken verstärkt. Es folgen die beiden Hauptlinien 3244,7 u. 3274,1.

3308,1 *u, h*, schwach,  
3602,1 } *s u*, schwach, *h*,  
3599,2 }

4275,4 *h, u*, einseitig nach Rot verbreitert,

4587,2 *s u, h*,

4651,8 } *u, h*, nach Violett scharf.

4674,98 } (*h M*?)

4704,8 sehr schwach,

5105,8 }

5153,4 } *h, u*, verstärkt,

5218,5 }

5292,8 *u*, nach Rot verstärkt, ebenso stark wie 5153.

Bonn, Physikal. Institut.

1) Vgl. hierzu J. M. Eder u. E. Valenta, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien Sep. 1896; J. M. Eder, l. c. Sep. p. 1—25. 1898; G. A. Hemsalech, Spectres d'étincelles p. 102. Paris 1901.

(Eingegangen 31. Juli 1902.)

**3. Ueber die Bildung des Ozons  
bei der Spitzenentladung in Sauerstoff;  
von E. Warburg.**

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin  
p. 712—721. 1900.)

§ 1. Die elektrische Entladung ruft in einem abgeschlossenen Sauerstoffvolumen Ozonisierung hervor, welche bei einem gewissen, von den Versuchsbedingungen abhängigen Betrage stehen bleibt. Es muss also zu der ozonbildenden Wirkung der Entladung eine ozonzerstörende Wirkung hinzutreten, welche bei einem gewissen Ozongehalt jener das Gleichgewicht hält. Da nun die spontane Desozonisierung, d. h. der Rückgang des Ozongehaltes in dem sich selbst überlassenen Gasgemisch, für die Dauer der bis zur Sättigung fortgesetzten Ozonisierung verschwindend klein gemacht werden kann, so muss jene ozonzerstörende Wirkung der elektrischen Entladung selbst zugeschrieben werden, welche also auf den Sauerstoff im Gemisch ozonisierend, auf das Ozon desozonisierend wirkt.<sup>1)</sup> Es fragt sich, ob man beide Wirkungen durch den Versuch gesondert bestimmen kann. Das ist möglich, wenn man nicht nur den Grenzwert des Ozongehaltes, sondern auch die Geschwindigkeit seines Anwachsens in Betracht zieht.

§ 2. Seien in dem Gasgemisch  $n_1$  Grammmoleculä Ozon,  $n_2$  Sauerstoff vorhanden. Wir nehmen an: 1. dass die Zusammensetzung des Gemisches überall die gleiche sei — eine Bedingung, welche zwar nie genau, aber bei der Spitzenentladung in kleinen Gefäßen infolge des elektrischen Windes vielleicht angenähert erfüllt ist —, 2. dass die Zahl der in der Secunde durch die Entladung gebildeten Ozonmoleculä der Zahl der im Cubikcentimeter enthaltenen Sauerstoffmoleculä, und die Zahl der in der Secunde durch die Entladung und

<sup>1)</sup> Vgl. auch C. Engler, Historisch-kritische Studien über das Ozon. Aus Leopoldina, Heft XV, Halle 1879.

durch spontane Desozoneisung<sup>1)</sup> zerstörten Ozonmoleküle der Zahl der im Cubikcentimeter vorhandenen Ozonmoleküle proportional ist, d. h.

$$(1) \quad dn_1 = b \cdot \frac{n_2}{v} \cdot dt - (a + a') \cdot \frac{n_1}{v} dt,$$

wo  $v$  das Volumen des Gemisches bedeutet,  $b$ ,  $a$ ,  $a'$  Constanten sind und  $a$  auf die ozonzerstörende Wirkung des Stromes,  $a'$  auf die spontane Desozoneisung sich bezieht.

Nach der Constitution des Ozons, wenn  $n$  die Zahl der Sauerstoffmoleküle beim Ozongehalt 0:

$$(2) \quad 2n = 3n_1 + 2n_2.$$

Also, wenn

$$(3) \quad \frac{b}{v} = \beta, \quad \frac{a}{v} = \alpha, \quad \frac{a'}{v} = \alpha',$$

$$(4) \quad dn_1 = -\left(\alpha + \alpha' + \frac{3\beta}{2}\right) \cdot n_1 dt + \beta \cdot n dt,$$

oder endlich, wenn

$$(5) \quad \frac{2(\alpha' + \alpha) + 3\beta}{2} = \frac{1}{\theta},$$

$$(6) \quad \frac{n_1}{n} = \varepsilon,$$

$$(7) \quad d\varepsilon = -\frac{\varepsilon}{\theta} dt + \beta \cdot dt.$$

Daraus

$$(8) \quad \varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right) + \varepsilon_0 \cdot e^{-\frac{t}{\theta}},$$

wenn  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_\infty$  bez. den Anfangs- und Endwert von  $\varepsilon$  bedeuten. Beginnt man mit reinem Sauerstoff, so ist  $\varepsilon_0 = 0$ .

Man bestimmt experimentell zusammengehörige Werte von  $t$  und  $\varepsilon$ , sowie  $\varepsilon_\infty$  und findet dann

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \theta = \frac{t \cdot \log \varepsilon}{-\log \delta}, \\ \text{wo} \\ \delta = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}. \end{array} \right.$$

1) Die Annahme, welche in Bezug auf die spontane Desozoneisung hier gemacht wird, ist berechtigt, da in den benutzten Apparaten die mit  $n_1$  proportionale spontane Desozoneisung durch innere Ursachen gegen die mit  $n_2$  proportionale spontane Desozoneisung durch äussere Ursachen völlig zurücktritt (vgl. E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 1126. 1901).

Endlich aus (5) und (7)

$$(10) \quad \beta = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\theta}, \quad \alpha + \alpha' = \frac{1 - \frac{3}{2}\varepsilon_{\infty}}{\theta}.$$

Ein Gemisch enthalte  $v_1$  cbcm Ozon,  $v_2$  cbcm Sauerstoff oder

$$\omega = 100 \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2}$$

Volumprocente Ozon. Es ist

$$(11) \quad \omega = 100 \cdot \frac{s}{1 - \frac{1}{2}s}.$$

§ 3. Fig. 1 zeigt einen der benutzten Apparate in gebrauchsfertigem Zustand.<sup>1)</sup> Das Ozonisierungsgefäß  $O$  ist mit dem Hilfsgefäß  $H$  durch das capillare Messrohr  $ABC$  verbunden. Vor der Füllung sind bei  $o$  und  $h$  dreimal rechtwinklig umbogene Biegröhren angesetzt; die Capillare ist bei  $b$  offen. Nachdem der Apparat sehr sorgfältig mit starken Säuren, Wasser, Alkohol und Aether gereinigt ist, bringt man die Gefäße  $O$  und  $H$  in einem Luftbade auf  $250-300^{\circ}$  und lässt aus dem mit chlorsaurem Kali beschickten Entwicklungskolben einen über Natronkalk und Phosphorpentoxyd geleiteten Sauerstoffstrom in das mit  $o$  verbundene Biegröhr eintreten. Das Gas entweicht theils aus dem mit  $h$  verbundenen Biegröhr, theils bei  $b$  unter Schwefelsäure. Nach einer Stunde lässt man den Apparat sich abkühlen, unterhält den Gasstrom noch eine halbe Stunde und schmilzt alsdann erst bei  $o$ , dann bei  $h$  ab. Demnächst bringt man die Gefäße  $O$  und  $H$  in ein Bad von passender Temperatur, sodass die Schwefelsäure in dem U-förmigen verticalen Messrohr eine schickliche Höhe erreicht, notirt den Druck und die Temperatur des Gases

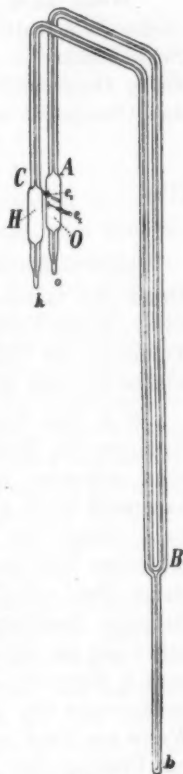


Fig. 1.  
 $\frac{1}{4}$  nat. Gr.

1) Die hier gebrauchte Differentialmethode liegt auch einem Demonstrationsapparat von v. Babo zu Grunde (Differentialozonometer, Ann. d. Chemie u. Pharmacie, Suppl. 3. p. 283. 1863).

und schmilzt bei  $b$  zu. Endlich befestigt man hinter dem Messrohr eine in Doppelmillimeter geteilte Scale und bringt die Gefäße  $O$  und  $H$  in ein Bad von der gewünschten Temperatur.

Wenn nach teilweiser Ozonisierung des Gases in  $O$  die Gefäße die Badtemperatur wieder angenommen haben, ist die Schwefelsäure in dem  $O$  zugekehrten Schenkel des Messrohres um  $y$  Doppelmillimeter gestiegen. Aus  $y$  findet man  $\varepsilon$  bez. den Ozongehalt  $\omega$  [Gleichung (11)] nach der Formel:

$$(12) \quad \begin{cases} \varepsilon = q \cdot y, \\ q = \frac{2}{3} \left( \frac{\gamma}{V_0} + \frac{\gamma'}{V_0'} + \frac{2}{p_0} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma} \right). \end{cases}$$

Hier bedeutet  $p_0$  den mit der Temperatur veränderlichen Druck des Gases vor der Ozonisierung in Centimeter Quecksilber;  $\gamma$  das Volumen der Capillare pro Centimeter;  $V_0, V_0'$  die Volumina der Gefäße  $O, H$ ;  $\sigma_1$  und  $\sigma$  die spezifischen Gewichte bez. der Schwefelsäure und des Quecksilbers.

§ 4. Das Verfahren bei den Versuchen war das folgende. Nachdem die Einstellung des Meniscus in der Messröhre constant geworden ist, wird eine gewisse Zeit  $t_1$  hindurch der Sauerstoff in  $O$  ozonisirt. Nach Unterbrechung des Stromes steht wegen der Stromwärme der Meniscus in dem  $O$  zugekehrten Teil der Messröhre tiefer als vor der Ozonisierung, steigt aber alsbald und steht nach dem durch Rühren beförderten Ausgleich der Temperatur um  $y_1$  Doppelmillimeter höher als vor der Ozonisierung. So fortfahrend beobachtet man nach  $t_2$  Secunden dauernder Ozonisierung eine Verschiebung  $y_2$  im Messrohr etc. Man erhält so eine Reihe zusammengehöriger Werte von  $t$  und  $y$ , nämlich  $t_1, y_1; t_1 + t_2, y_1 + y_2$  etc., welche zur Prüfung der Gleichung (8) oder zur Berechnung von  $\theta$  nach (9) benutzt werden können, wobei  $\varepsilon_0 = 0$  zu setzen ist. Aus dem Grenzwert von  $y, y_\infty$ , findet man  $\varepsilon_\infty$  nach (12) und endlich aus (10)  $\beta$  sowie  $\alpha + \alpha'$ .  $\alpha'$  wird durch besonderen Versuch bestimmt.

§ 5. Es ist hierbei angenommen, dass die spontane Desozonisierung während des Ausgleiches der Temperatur nach jeder partiellen Ozonisierung vernachlässigt werden kann. Ist



das nicht der Fall, so verfährt man folgendermaassen. Aus (8) ergibt sich mit  $\varepsilon_0 = 0$

$$(13) \quad \theta = \frac{y_\infty - y}{\frac{dy}{dt}}.$$

Sei durch die Ozonisierung im Intervall  $t_n$ ,  $y$  von  $y^{n-1}$  auf  $y^n$  gestiegen, während des Ausgleiches der Temperatur finde spontane Desozonisierung entsprechend  $\Delta y$  statt. Man setzt alsdann in (13)

$$y = \frac{y^{n-1} + y^n}{2} \quad \frac{dy}{dt} = \frac{y^n - y^{n-1} + \Delta y}{t_n}$$

und erhält so wiederum eine Reihe von Werten für  $\theta$ .

§ 6. Nach Beendigung einer Versuchsreihe setzt man die Gefässe  $O$  und  $H$  einige Zeit lang im Oelbade einer Temperatur von  $200^\circ$  aus, wodurch das Ozon zerstört und der Apparat zu einer neuen Versuchsreihe bereit gemacht wird. Dabei blieb nach der ersten Ozonisierung eine dauernde Volumenverminderung, entsprechend 1—2 Doppelmillimeter, übrig, was wohl von einer kleinen Menge im Apparat zurückgebliebener oxydabler Substanz herrührt. Die folgenden Ozonisierungen liessen nach erfolgter Desozonisierung das Volumen ungeändert.

§ 7. Für den in Fig. 1 dargestellten Apparat ist  $V_0 = 1,27$  cbcm,  $V'_0 = 1,14$ ,  $\gamma = 0,00124$ ,  $p_0 = 72,8$  bei  $16^\circ$ ,  $q$  daher bei dieser Temperatur 0,00231. Die eine Elektrode  $e_1$ , die Spitzenelektrode, ist ein 0,05 mm dicker, die andere  $e_2$ , die Erdelektrode, ein 0,5 mm dicker, zur Vergrösserung der Oberfläche U-förmig umgebogener Platindraht.  $e_1$  wurde mit der negativen Elektrode einer durch einen Elektromotor betriebenen Elektrisirmaschine verbunden,  $e_2$  über ein Galvanometer zur Erde abgeleitet. Im Dunklen zeigten sich alsdann an dem dünnen Draht schwache Lichtpünktchen, während an dem dicken Draht kein Licht bemerkt wurde. Diese Entladungsform fällt also unter die früher von mir untersuchte und charakterisirte Spitzenentladung.<sup>1)</sup> Nur die negative Spitzenentladung war mit diesem Apparat erhältlich; wurde  $e_2$  zur Anode gemacht, so trat stets Funkenentladung ein. Alle Versuche mit demselben Apparat wurden bei derselben, durch einen Spitzen-

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 2. p. 295. 1900.

nebenschluss regulirten Stromstärke angestellt. Das an einem Elektrometer abgelesene Spitzenpotential ging mit zunehmender Ozonisierung etwas in die Höhe, was früheren Erfahrungen entspricht.<sup>1)</sup>

§ 8. Die spontane Desozonisierung wurde an diesem Apparat nach Beendigung der Versuche 135 Stunden lang bei 17–19° verfolgt. Es ergab sich, indem  $t$  in Stunden ausgedrückt ist:

$t$	0	0,57	6,33	26,5	41,2	72,3	98,4	113,0	135,3
$y$	15	14,8	14,2	12,3	11,2	9,2	7,7	6,6	5,7
$y_{ber.}$	—	14,9	14,3	12,5	11,2	9,0	7,5	6,8	5,8

Aus (4) ergibt sich für diesen Fall, indem

$$\alpha = \beta = 0, \quad y = y_0 \cdot e^{-\alpha' t}.$$

Die Werte der letzten Zeile wurden mit  $\alpha' = 0,00703 \frac{1}{\text{Stunde}}$   
 $= 0,000117 \frac{1}{\text{Minute}}$ ,  $y_0 = 15$  berechnet und stimmen einigermaßen mit den beobachteten Werten überein.

§ 9. Ich verzeichne hierunter zunächst die Mittelwerte von drei nach § 4 angestellten Versuchsreihen bei 17°. Die Gefäße  $O$  und  $H$  befanden sich in einem Petroleumbade. Der Ausgleich der Temperatur nahm höchstens 4 Min. in Anspruch, für welche Zeit die spontane Desozonisierung nach § 8 gänzlich zu vernachlässigen ist. Indem die Stromstärke auf 25 Mikroamp. gehalten wurde, stieg das Spitzenpotential mit zunehmendem Ozongehalt von 7400 auf 8100 Volt. Die Zeit  $t$  ist von jetzt an immer in Minuten angegeben.

$t$	0,5	1	2	4	8	16
$y$	4,53	7,2	10,9	13,7	14,8	15,1
$\theta$	1,40	1,54	1,56	1,70	—	—
$y_{ber.}$	4,18	7,22	10,98	13,98	15,0	15,1

Nach der dritten Zeile wächst  $\theta$  mit wachsendem Ozongehalt; d. h. dass mit wachsendem Ozongehalt die Geschwindigkeit der Ozonbildung langsamer abnimmt, als der Ansatz (1) verlangt. Dieses Verhalten hat sich beinahe in allen Fällen gezeigt und rührt wohl davon her, dass die Annahme 1 des

1) l. c. p. 313.

§ 2, nach welcher die Zusammensetzung des Gasgemisches gleichförmig ist, nicht genau genug zutrifft. Gleichwohl lässt sich mit dem Mittelwert von  $\theta = 1,55$  die Beobachtungsreihe nach (8) leidlich darstellen, wie aus der vierten Zeile hervorgeht. Ich lege daher diesen Wert von  $\theta$  der weiteren Berechnung zu Grunde und finde  $\epsilon_{\infty} = 0,00230 \cdot 15,1 = 0,0347$ ;  $\beta = 0,0223 \cdot \frac{1}{\text{Minute}}$ ;  $\alpha + \alpha' = 0,612 \cdot \frac{1}{\text{Minute}}$ .

Nach § 8 ist hier  $\alpha'$  gegen  $\alpha$  gänzlich zu vernachlässigen. Infolge der aus § 2 sich ergebenden Bedeutung der Grössen  $\beta$  und  $\alpha$  lässt sich das Ergebnis so aussprechen, dass bei  $17^{\circ}$  durch die Einwirkung der Spitzenentladung von der benutzten Stärke in der Minute 2,2 Proc. der im Apparat vorhandenen Sauerstoffmoleculë in ebenso viele Ozonmoleculë verwandelt, gleichzeitig aber 61 Proc. der vorhandenen Ozonmoleculë desozonisiert werden.

§ 10. Derartige Versuche wurden nun bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $-71^{\circ}$  und  $+93^{\circ}$  angestellt.

Bei den höheren Temperaturen befanden sich die Gefässe  $O$  und  $H$  in einem Oelbade. Nur bei  $+93^{\circ}$  musste nach § 5 gerechnet werden, da die spontane Desozonisierung hier während des Ausgleiches der Temperatur nicht ganz zu vernachlässigen war.  $\alpha'$  war gleich 0,0067, auch hier gänzlich verschwindend gegen  $\alpha$ . Während der Stromdauer kommt also die spontane Desozonisierung gegen die desozonisirende Wirkung des Stromes auch hier nicht in Betracht.

Bei  $0^{\circ}$  und  $-71^{\circ}$  befanden sich die Gefässe in einem Aetherbade. Bei  $0^{\circ}$  war bei einem Ozongehalt  $\omega = 4,19$  der Grenzwert der Ozonisierung noch nicht ganz erreicht. Als aber versucht wurde, die Ozonisierung fortzusetzen, ging die Spitzenentladung in die Funkenentladung über, was sofort einen Rückgang des Ozongehaltes zur Folge hatte.<sup>1)</sup>  $\epsilon_{\infty}$  ist also hier ein wenig unterschätzt.

Bei  $-71^{\circ}$  endlich, einer Temperatur, welche in bekannter Weise durch Kohlensäureschnee und Aether hervorgebracht wurde, hatte nach 4 Min. Ozonisierung der Ozongehalt  $\omega$  den Wert 4,6 erreicht. Alsdann ging die Spitzenentladung in die Funkenentladung über, und es war, wie aus vielen Versuchen

1) Th. Andrews u. P. G. Tait, Phil. Trans. (1) 150. p. 117. 1860.

hervorging, nicht möglich, die Spitzenentladung zu erhalten. Es blieb nichts übrig, als in Gleichung (8)  $\theta$  und  $\epsilon_{\infty}$  als Unbekannte anzusehen, was bei der im § 9 dargelegten mangelhaften Uebereinstimmung der Formel mit der Beobachtung nur zu einer Schätzung führen kann.

Um die Ergebnisse für die verschiedenen Temperaturen möglichst vergleichbar zu machen, wurde  $\theta$  überall aus den drei ersten Beobachtungen abgeleitet.

Die folgende Tabelle enthält die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte von  $\theta$ ,  $\omega_{\infty}$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ .

Temperatur	$\omega_{\infty}$	$\theta$	$\beta$	$\alpha$
+93°	1,23	0,690	0,0177	1,420
50	2,22	1,03	0,0214	0,939
17	3,53	1,54	0,0225	0,616
0	4,19	1,87	0,0219	0,503
-71	5,74	2,41	0,0232	0,380

In Fig. 2 ist der Verlauf von  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\omega_{\infty}$  als Function der Temperatur graphisch dargestellt.

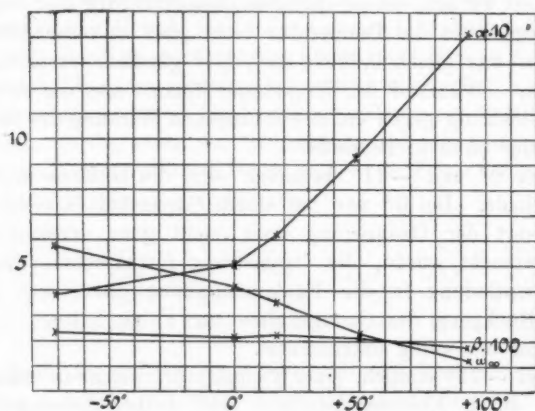


Fig. 2.

Es sei noch daran erinnert, dass infolge der Versuchsanordnung bei den verschiedenen Temperaturen die Dichtigkeit des Gases ungeändert blieb.

Die Tabelle zeigt zunächst in der zweiten Columnne die bekannte Thatsache, dass der zu erreichende maximale Ozongehalt mit steigender Temperatur abnimmt, ferner aber in den folgenden Columnnen die Ursache hiervon. Es ist nämlich  $\beta$  mit der Temperatur nur wenig veränderlich, während  $\alpha$  von  $0^\circ$  bis  $+93^\circ$  beinahe auf den dreifachen Wert steigt. Nun ergibt sich aus (10), indem  $\alpha' = 0$  gesetzt wird,

$$\epsilon_\infty = \frac{2\beta}{2\alpha + 3\beta}.$$

Mit steigender Temperatur nimmt also die maximale durch die Entladung zu erzielende Ozonisierung  $\epsilon_\infty$  der Hauptsache nach nicht deshalb ab, weil die ozonbildende Wirkung des Stromes ab-, sondern weil die ozonzerstörende Wirkung des Stromes zunimmt.

§ 11. Fig. 3 zeigt das Ozonisierungsgefäß des zweiten von mir benutzten Differentialozonometers.  $e_1$  ist die Spitzenelektrode aus 0,05 mm dickem Platindraht,  $e_2$  die Erdelektrode, ein halbcylindrisches, an den Rändern umgebogenes Platinblech. Es war  $V_0 = V'_0 = 7,5$  cbcm,  $q = 0,00168$  bei  $11,8^\circ$ . In diesem Gefäß war sowohl die negative wie die positive Spitzenentladung erhältlich; in beiden Fällen erschienen an dem dünnen Draht im Dunkeln schwach sichtbare leuchtende Pünktchen, während die Erdelektrode dunkel blieb.



Fig. 3.  
 $\frac{1}{3}$  nat. Gr.

Die spontane Desozonisierungsgeschwindigkeit fand ich nach frischer Reinigung jedesmal verändert. In dem Zustande, auf welchen die folgenden Versuche sich beziehen, war die spontane Desozonisierung allerdings bei  $-71^\circ$  in einer halben Stunde noch nicht merklich, konnte aber schon bei  $0^\circ$  nicht vernachlässigt werden. Es wurde daher nach § 5 gerechnet. Die Beobachtungen wichen von der theoretischen Formel in demselben Sinne und etwa in demselben Maasse ab wie bei dem ersten Apparat (§ 9).

Die Stromstärke wurde immer auf 33 Mikroampere gehalten.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

## Negatives Spitzenpotential.

Temperatur	$\omega_{\infty}$	$\theta$	$\beta$	$\alpha + \alpha'$
+48°	2,41	2,90	0,00824	0,332
19	3,38	4,12	0,00807	0,231
0	4,45	4,73	0,00924	0,198

## Positives Spitzenpotential.

Temperatur	$\omega_{\infty}$	$\theta$	$\beta$	$\alpha + \alpha'$
+48°	0,81	3,34	0,00243	0,297
19	1,06	4,22	0,00258	0,233
0	1,42	5,08	0,00278	0,193

Bei 48° wurde  $\alpha' = 0,014$  gefunden, d. h. 4—5 Proc. von  $\alpha$ . Also auch in diesem Apparat ist die spontane Desozonisierung noch klein gegen die desozonisierende Wirkung des Stromes.

Im übrigen ergeben sich aus der Tabelle folgende Schlüsse:

1. Der maximale Ozongehalt ist in dem benutzten Apparat für die negative Spitzenentladung ungefähr dreimal so gross als für die positive.<sup>1)</sup>

Wurde das durch die negative Entladung bis zur Sättigung ozonisierte Gasgemisch der positiven Entladung ausgesetzt, so ging der Ozongehalt auf den durch die positive Entladung zu erzielenden Maximalwert zurück; eine Bestätigung der im § 1 gegebenen Darstellung.

2. Die Ursache davon, dass durch die negative Spitzenentladung ein höherer Ozongehalt als durch die positive erzielt wird, liegt darin, dass die durch  $\beta$  gemessene ozonbildende Wirkung des Stromes für die negative Entladung ungefähr dreimal so gross ist als für die positive, während die durch  $\alpha$  gemessene ozonzerstörende Wirkung für beide Entladungen ungefähr den gleichen Wert hat.

3. Der Temperatureinfluss ist ungefähr derselbe für die positive wie für die negative Entladung.

§ 12. Leitet man Sauerstoff durch einen der gebräuchlichen Ozonisierungsapparate von Siemens, von Babo, Kolbe-Berthelot u. a., so hängt der Ozongehalt des austretenden Gases von den beiden Constanten  $\alpha$  und  $\beta$  ab und kann zu allgemeineren Schlüssen in der Regel nicht verwertet werden.

1) Vgl. auch A. Houzeau, Ann. de chim. et phys. (4) 22. p. 154. 1871; E. Bichat u. A. Guntz, Ann. de chim. et phys. (6) 19. p. 135. 1890.

Doch ist dieser Fall von praktischem Interesse für die Ozonbereitung.

Wir wollen annehmen, dass das Gas auf seinem Wege durch den Apparat der ozonisirenden Wirkung der Entladung gleichförmig ausgesetzt sei. Ist  $t$  die Zeit, während deren es im Apparat verweilt, und werden die für die Spitzenentladung gefundenen Gesetze auch hier als gültig angenommen, so ist für das austretende Gas angenähert

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\theta}} \right).$$

Ist nun  $t/\theta$  sehr klein oder die Geschwindigkeit des Gasstromes sehr gross, so ist nahezu

$$(14) \quad \varepsilon = \varepsilon_{\infty} \cdot \frac{t}{\theta} = \beta \cdot t.$$

Es ist also in diesem Falle der Ozongehalt  $\omega$  des austretenden Gemisches nur von der Constante  $\beta$  abhängig, welche nach § 10 bei constanter Dichte von der Temperatur zwischen  $0^{\circ}$  und  $+50^{\circ}$  nahezu unabhängig ist. Während nun gewöhnlich angegeben wird, dass die Ozonisirung des Sauerstoffs mit abnehmender Temperatur zunimmt, fand von Babo<sup>1)</sup> bei einem derartigen Versuch die Ozonmenge in 250 cbcm des aufgefundenen Gases zwischen  $-21^{\circ}$  und  $+50^{\circ}$  von der Temperatur der Ozonisirungsröhre unabhängig. Dieses auffällige Ergebnis kann nach dem Vorstehenden erklärt werden, wenn man annimmt, dass bei den von Babo'schen Versuchen die Geschwindigkeit des Gasstromes hinreichend gross war und dass auch bei constantem Druck innerhalb der hier in Betracht kommenden Temperaturgrenzen  $\beta$  mit der Temperatur nur wenig sich ändert.

Ist  $u$  die Geschwindigkeit des Stromes am Eingang der Röhre,  $q$  deren Querschnitt, so ist das in der Secunde gelieferte Ozonvolumen  $\Omega$ , gemessen bei dem Druck des eintretenden Gases

$$\Omega = q \cdot u \cdot \frac{\omega}{100} = q \cdot u \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \frac{1}{2}\varepsilon}.$$

Für grosse Geschwindigkeit  $u$  wird nach (14)

$$\Omega = \frac{q u \beta t}{1 - \frac{1}{2}\beta t}.$$

1) von Babo, l. c.



Vernachlässigt man die Geschwindigkeitsänderung des Gasstromes infolge der Dichtigkeitsänderung bei der Ozonisierung, so ist  $t = l/u$ , wo  $l$  die Länge des Rohres, und man findet

$$\Omega = \frac{q \beta l}{1 - \frac{1}{2} \frac{\beta l}{u}},$$

für grosse Geschwindigkeit  $u$  merklich gleich  $q \cdot \beta \cdot l$ , unabhängig von der Geschwindigkeit  $u$ .

O. Fröhlich<sup>1)</sup> fand in der That bei solchen Versuchen, dass „die Ozonbildung mit der Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff durch die Röhre geführt wird, steigt und mit steigender Durchleitungsgeschwindigkeit asymptotisch einen Maximalwert erreicht, welcher auch bei den grössten praktisch anwendbaren Geschwindigkeiten sich nicht mehr zu ändern scheint“.

---

1) O. Fröhlich, *Elektrotechn. Zeitschr.* 12. p. 342. 1891.

(Eingegangen 30. Juli 1902.)

## 4.

IV. Die Oberflächenspannung an der Grenze  
wässriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration;  
von G. Quincke.<sup>1)</sup>

§ 61. *Die Gleichgewichtsfiguren der Oberflächenspannung.* Schon J. Plateau<sup>2)</sup> hat gezeigt, dass ein Flüssigkeitscylinder unter dem Einfluss der Oberflächenspannung seiner Grenze gegen Luft oder eine andere Flüssigkeit Anschwellungen und Einschnürungen bekommt und schliesslich in viele grosse Kugeln zerfällt, zwischen denen einige kleine Kugeln liegen.

Dieselben Formen, welche öltartige Lamellen in wässriger Flüssigkeit zeigen, kann man auch mit Lamellen von Seifenwasser oder anderen Flüssigkeiten in Luft erhalten.

Wasser, wässrige Salzlösungen oder andere Flüssigkeiten bilden in Röhren Querwände, die von ebenen Flächen oder Kugelflächen begrenzt sind, je nach der Benetzbarkeit der Röhrenwand, oder je nach dem Randwinkel, unter welchem die Kugeloberfläche die Röhrenwand schneidet. Aehnliche ebene oder kugelförmige Querwände bildet eine öltartige Flüssigkeit in Röhren, die mit wässriger Flüssigkeit gefüllt sind.

Die Röhren von Oel in Seifenwasser oder die von einer Oelhaut bedeckten Schläuche von wässriger Seifenlösung, welche gern Schraubenform annehmen, habe ich<sup>3)</sup> schon früher beschrieben und oben (§ 22) die Entstehung der Schraube erklärt durch periodische Bildung einer Oelhaut mit verschiedener

1) G. Quincke, Fortsetzung von Ann. d. Phys. 7. p. 57—96, 631 bis 682, 701—744. 1902; 9. p. 1—43. 1902.

2) J. Plateau, Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires. Paris, Londres, Gand et Leipzig. 8°. 2. p. 209. 1873.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 604, Taf. VIII, Fig. 7. 1894.

Dicke, deren Oberflächenspannung mit der Dicke zunimmt, sobald die Dicke kleiner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ist.

Die schraubenförmigen Schläuche bei den Metallsalzvegetationen (§§ 27, 29, 36) fanden dadurch ebenfalls ihre Erklärung.

Gewundene ebene Schraubenflächen sind ebenfalls eine Gleichgewichtsfigur der Oberflächenspannung. Man erhält sie aus Seifenwasser oder Plateau'scher Glycerinseifenlösung, indem man einen geraden Metalldraht in einen Glaszylinder von  $60 \times 3$  cm stellt, dessen Boden 1 cm hoch von einer Schicht dieser Flüssigkeit bedeckt ist. Taucht man den horizontalen, 2 cm langen Arm eines rechtwinklig gebogenen Drahtes in die Flüssigkeit und zieht ihn so heraus, dass er gleichzeitig den geraden Metalldraht und die gegenüberliegende Glaswand berührt, so entsteht eine ebene gewundene Seifenwasserlamelle, die sich an der benetzten Glaswand verschiebt und eine Schraubenfläche bildet (Fig. 84).

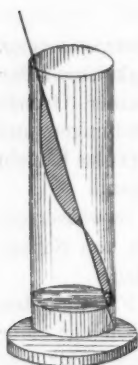


Fig. 84.

Diese Schraubenfläche entsteht auch noch mit einem geraden Draht in einem Becherglas von  $7,5 \times 4,5$  cm. Wird aber der gerade Draht in einen niedrigen Cylinder von 3 cm Höhe und 5 cm Durchmesser gestellt, so bleibt die verticale Seifenwasserlamelle zwischen Draht und Glaswand eben und bildet keine Schraubenfläche.

§ 62. *Oelartige und wässerige Lösung eines Colloids.* Wässerige Lösungen der von Graham<sup>1)</sup> mit dem Namen Colloide bezeichneten Substanzen — Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, Arsentrisulfid, Schwefel, Leim, Gerbsäure, Eiweiss, Stärke — haben die Eigenschaft, gleichzeitig zwei Lösungen zu bilden, eine colloidreiche Lösung *A* und eine colloidarme Lösung *B*, die nebeneinander bestehen und an ihrer gemein-

1) Th. Graham, Phil. Trans. 1861. p. 183; Chemical and Physical Researches p. 552. Edinburgh 1876.

samen Grenzfläche eine Oberflächenspannung zeigen; ähnlich wie bei dem Zusammenbringen von Aether und Wasser sich ein wasserhaltiger Aether und ein ätherhaltiges Wasser bilden, an deren gemeinsamer Grenze eine Oberflächenspannung von merklicher Grösse vorhanden ist (§ 45). Ich werde der Kürze wegen die colloidreiche wässrige Lösung als öltartige Flüssigkeit, die colloidarme wässrige Lösung als wässrige Flüssigkeit bezeichnen. Die erstere hat gewöhnlich ein grösseres specifisches Gewicht und grössere Viscosität als letztere.

Bei der Herstellung einer Colloidlösung, z. B. von Kieselsäure durch Zusammenbringen wässriger Lösungen von Natriumsilicat und Salzsäure oder von Schwefel durch Mischen wässriger Lösungen von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, werden Kieselsäure oder Schwefel als flüssiger (wasserhaltiger) Niederschlag ausgeschieden. Der Niederschlag geht erst nach Wochen oder Tagen (unter Wasserabgabe) in den festen Zustand über, ähnlich den Niederschlägen von Ferrocyankupfer und Berliner Blau, welche ich oben § 25 u. f. beschrieben habe, welche aber schon nach einigen Secunden fest wurden. Es entstehen dabei aber zwei oder mehr wasserhaltige Lösungen des Niederschlages oder Colloids mit verschiedenem Wassergehalt, an deren gemeinsamer Grenzfläche eine Oberflächenspannung vorhanden sein kann.

Dass zwei Lösungen, welche dieselben Substanzen (Salz, Wasser, Alkohol), aber in verschiedener Menge enthalten, eine Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze haben können, wurde in Abschnitt III, § 44—57 ausführlich nachgewiesen.

Die Eigenschaft der Colloide, zwei wässrige Lösungen *A* und *B* mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze zu bilden, ist also nichts Besonderes. Oben (§ 59) habe ich ferner nachgewiesen, dass auch die Salze bei der Auflösung in Wasser eine salzreiche und eine salzarme wässrige Lösung bilden, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Die verschiedenen Substanzen unterscheiden sich durch die Menge und die Concentration der beiden Lösungen *A* und *B*, die sie mit einer gegebenen Menge Wasser bilden können.

Bei Aufnahme oder Abgabe von Wasser, für bestimmte Concentrationen, scheidet sich aus der scheinbar homogenen wässrigen Lösung des Colloids diese öltartige Flüssigkeit *A* ab,

die aus Wasser und viel Colloidsubstanz besteht und im Innern der umgebenden wässerigen Colloidlösung *B* mit wenig Colloidsubstanz Kugeln, hohle Blasen oder Schaumwände bildet, deren Grenzflächen mit der umgebenden Flüssigkeit eine merkliche Oberflächenspannung besitzen.

Wie bei Niederschlagmembranen aus zwei Lösungen verschiedener Salze (§ 23) wird auch die Entstehung und Abscheidung der colloidreichen Lösung *A* in der colloidarmen Lösung *B* eine gewisse Zeit brauchen und eine geringe Menge der colloidreichen Lösung wird durch Contactwirkung die Abscheidung der ganzen Menge colloidreicher Lösung *A* herbeiführen, die an der betreffenden Stelle des Flüssigkeitsgemisches von *A* und *B* vorhanden ist. Es wird sich also, wie bei den Niederschlagmembranen aus zwei Lösungen verschiedener Salze, die colloidreiche (und also auch die gleichzeitig entstehende colloidarme) wässrige Lösung des Colloids in Zwischenräumen oder periodisch abscheiden.

Die Oberflächenspannung der ausgeschiedenen Lamellen von colloidreicher Lösung *A* nimmt mit der Dicke der Lamellen zu, so lange die Dicke kleiner, als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ist. Röhrenförmige Lamellen werden dann an Stellen grösserer Wanddicke, wo sich die Flüssigkeit *A* schneller oder reichlicher ausscheidet, concav und bilden gewundene oder schraubenförmige Röhren, wie die Niederschlagmembranen (§ 23).

Bei Wasseraufnahme oder Abgabe kann sich die Oberflächenspannung an der Grenze der ölartigen Colloidlösung *A* und der wässerigen Colloidlösung *B* ändern. Sind die Lamellen der ölartigen Colloidlösung gleichwertig, so bilden sie Schaumwände mit Neigungswinkeln von  $120^\circ$ . Sind sie ungleichwertig, so können auch spitze oder sehr stumpfe Neigungswinkel der Schaumwände auftreten. Ist eine ölartige Lamelle fest geworden, so stehen die später entstandenen ölartigen Lamellen normal gegen die feste Wand. Die aus klebriger Substanz bestehenden ölartigen Wände der Schaumkammern können fest werden und brechen, oder sich auflösen und verschwinden, während die anderen Schaumwände noch flüssig sind, oder noch nicht die von ihrer Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage angenommen haben.

Dann entstehen statt geschlossener Schaumkammern offene Schaumkammern, die miteinander in Verbindung stehen, durch deren zerstörte Zwischenwände Flüssigkeit leicht von einer Kammer in die andere gelangen kann. Schaum mit offenen Schaumkammern und dünnen Scheidewänden kann durch Druck von aussen die Schaumwände aneinander bringen, die Schaumkammern wieder schliessen und wie ein Flüssigkeitsventil wirken.

Man hat also *flüssigen Schaum* mit flüssigen Schaumwänden oder *flüssige Gallerte* zu unterscheiden von *festem Schaum* mit festen Schaumwänden oder von *steifer Gallerte* (vgl. § 80).

Lässt man Tropfen einer Colloidlösung auf Quecksilber eintrocknen, so scheidet sich im Innern derselben öltartige Flüssigkeit ab in Form von Blasen oder cylindrischen oder conischen Röhren mit Schraubenwindungen, Einschnürungen und Anschwellungen, mit ebenen oder kugligen Querwänden; oder schraubenförmig gewundenen Flächen (Wendeltreppen) oder Flächen in Form von Schneckenhäusern; oder zusammenhängende Schaumkammern. Die dicken Wände dieser Gebilde bestehen oft aus trüber oder milchiger, sehr klebriger Flüssigkeit. Die trübe oder milchige Beschaffenheit weist darauf hin, dass in homogener Flüssigkeit Teilchen von anderer Lichtbrechung verteilt sind.

Bei Zubringen von Wasser (oder bei gewissen Substanzen auch bei Verdunsten von Wasser) entstehen im Innern der dicken Wände neue Hohlräume mit flüssigen feinen Wänden und wässrigem Inhalt, oft unter Volumenvermehrung und Aufquellen der flüssigen Massen. Es bilden sich im Innern der dicken Wände neue Schaumkammern, deren Volumen zunimmt, indem Wasser von aussen durch die flüssigen Schaumwände nach dem Innern der Schaumkammern diffundirt.

Am Boden des runden Tropfens von wässriger Colloidlösung, die auf Quecksilber eintrocknet, lässt sich häufig bei passender Beleuchtung die Bildung von radialen Röhren oder Wänden verfolgen, indem die Quecksilberoberfläche schwache Wölbungen zeigt, an denen man das Vorhandensein heterogener Flüssigkeit erkennen kann. Bei grösserer Concentration werden dann die dickwandigen Flüssigkeitslamellen in ähnlicher Weise sichtbar, und lassen cylindrische Röhren mit Anschwellungen und Einschnürungen oder Schraubenwindungen erkennen.

Die auf Quecksilber erstarrten Lamellen zeigen parallel der Peripherie Zonen verschiedener Beschaffenheit, herrührend von der periodischen Abscheidung der ölartigen Colloidlösung, ferner Randfalten und oft Doppelbrechung mit optischer Axe normal zum Rande, aber von verschiedener Stärke. Beides erklärt sich durch dünne Scheidewände und Flüssigkeitsfäden, welche im Innern der Flüssigkeit abgeschieden werden, normal zur oberen und unteren Lamellenfläche stehen, beide Flächen gegeneinander ziehen und dadurch länger und dünner machen oder die Randfalten erzeugen. Ohne die Schaumwände würden sich die Colloidtropfen nach allen Richtungen gleichmässig zusammenziehen, wie eine sich abkühlende Flüssigkeitsmasse. Die von der Oberflächenspannung der Schaumwände erzeugte Spannung erzeugt gleichzeitig die Doppelbrechung, deren Stärke mit der Anzahl der abgeschiedenen Schaumwände wechselt. Diese Doppelbrechung mit radialer Axe zeigt sich in entsprechender Weise an der Oberfläche von Luftblasen, welche in der erstarrten Lamelle eingebettet sind.

Die dünnen Schaumwände werden beim Abheben der erstarrten Lamelle dadurch sichtbar, dass das Quecksilber an ihnen weit stärker haftet, als an den anderen Teilen.

Beim Eintrocknen auf Glasplatten zieht sich die ölartige colloidreiche Lösung an der Oberfläche der Blasen, Schaumkammern und Röhren anders zusammen, als die umgebende wässerige colloidarme Flüssigkeit. Dadurch werden die Linien bestimmt, in denen die Lamelle bei weiterem Eintrocknen und Erstarren auf der Glasplatte zerreißt. Diese Risse schneiden sich unter rechten Winkeln, wenn die noch flüssigen Schaumwände sich an schon erstarrte Schaumwände angesetzt haben; unter Winkeln von  $120^\circ$ , wenn die zusammenstossenden Schaumwände flüssig und von gleicher Beschaffenheit waren, und gleichzeitig erstarrt sind. Das erstere, der Neigungswinkel von  $90^\circ$ , ist der bei weitem häufigere Fall.

Zu beiden Seiten der Risse oder Sprünge ist die erstarrte Lamelle oft doppeltbrechend, mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung. Doppelbrechung und Lage der optischen Axe erklären sich durch die Oberflächenspannung der im Innern der Lamelle verteilten Schaumwände und Fäden, wie bei der Doppelbrechung am Rande der auf Quecksilber erstarrten



Lamellen oder am Rande der eingelagerten Luftblasen. Bei einzelnen Colloiden, z. B. bei Kieselsäure, können die Schaumzellen in einzelnen Zonen so gross und die Schaumwände so dick werden, dass man sie mit dem Mikroskop leicht wahrnehmen kann. Die Schaumwände stehen dann normal zur Richtung der Sprünge.

An der Grenze der ölartigen colloidreichen und der wässerigen colloidarmen Lösung scheidet sich, wie an der Grenze heterogener Flüssigkeiten, die absorbierte Luft in Blasen ab.

Unsichtbare Schaumwände können zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen sichtbar werden durch die an ihnen hängenden Luftblasen, Krystalle oder Quecksilbertröpfchen, welche in dem dunklen Gesichtsfeld als helle Pünktchen hervortreten.

Die Risse oder Sprünge der auf Glasplatten erstarrten Lamellen zeigen, wie die Schaumwände, welche die Bildung der Risse eingeleitet haben, die Form von Kreisbogen, Zellwänden, gewundenen Röhren und Spiralen.

Häufig entstehen die Kugeln, Blasen und Schaummassen, welche der Oberflächenspannung an der Grenze von colloidreicher und colloidarmer Flüssigkeit ihre Bildung und Form verdanken, bei zunehmender Concentration am Rande des eintrocknenden Flüssigkeitstropfens, wo sich die am schwersten löslichen Substanzen zuerst abscheiden müssen und wo die Luft am stärksten einwirkt.

Wie weit ausserordentlich geringe Mengen von fremder Substanz, auch von Luft, die Abscheidung der colloidreichen Flüssigkeit und die Entstehung der Kugeln und Schaummassen begünstigt haben, habe ich im Folgenden bei den einzelnen Colloiden angegeben.

#### A. Anorganische Colloide.

##### Kieselsäure.

§ 63. *Oberflächenspannung an der Grenze von wässriger Kieselsäurelösung mit Luft.* Die Kieselsäurelösungen wurden nach der Vorschrift von Graham<sup>1)</sup> hergestellt, indem eine verdünnte wässrige Lösung von reinem Natrium- oder Kalium-

1) Th. Graham, Chem. and Phys. Researches p. 577. 1876.

silicat in verdünnte reine Salzsäure gegossen wurde, sodass ein Ueberschuss von Säure vorhanden war. Hr. Prof. Jannasch hatte die Güte, die benutzten Silicate unter seiner Leitung analysiren zu lassen. Es wurde gefunden:

für die Lösung von Natriumsilicat (spec. Gewicht 1,0529)

4,382 Proc.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 2,160 Proc.  $\text{SiO}_2$ ,

für die Lösung von Kaliumsilicat (spec. Gewicht 1,0777)

6,596 Proc.  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  + 4,844 Proc.  $\text{SiO}_2$ .

Die Kiesessäurelösung wurde von dem beigemengten Kochsalz oder Chlorkalium in einem Kühne'schen Dialysator befreit, indem sie in einem U-förmigen, 1 m langen Schlauch aus Pergamentpapier mit 1000  $\text{cm}^2$  Oberfläche 3—24 Tage (gewöhnlich 12 Tage) lang mit einem langsam fließenden Wasserstrom aus der Heidelberger Wasserleitung in Berührung blieb. Die  $\frac{1}{2}$ , bis 1 proc. Kieselsäurelösung gab mit Silbernitrat keine Trübung und wurde durch Kochen in einem Glaskolben oder in seltenen Fällen durch Erwärmen in einer Platinschale bei  $40^\circ$  eingedickt, bis sie etwa 3 Proc. Kieselsäure enthielt.

3 proc. Kieselsäurelösung liess sich zuweilen Jahre lang in geschlossenen Glasflaschen aufbewahren, ohne zu gerinnen oder zu gelatiniren.

Kieselsäurelösungen mit	1	3	5	10 Proc. $\text{SiO}_2$
hatten bei $20^\circ$ ein spec. Gewicht	1,005	1,017	1,029	1,058

Wässrige Lösungen von Kieselsäure haben an der Grenze mit Luft nahezu dieselbe Oberflächenspannung wie Wasser.

Ein Tropfen 3 proc. Kieselsäurelösung, an einem Glasstab auf eine reine Wasseroberfläche gebracht, breitet sich nicht aus. Auf eine mit Lycopodium bestäubte Wasseroberfläche gebracht, erzeugt er nur eine staubfreie Fläche von 1 cm Durchmesser; ein Tropfen Wasser mit dem Finger aufgebracht eine staubfreie Fläche von 5 cm. Letzteres hat also eine kleinere Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft als die Kieselsäurelösung, deren Oberflächenspannung sehr nahe 8 mg/mm betragen muss.

Die Oberflächenspannung von natriumhaltiger Kieselsäurelösung an der Grenze mit Luft ist kleiner, als die von reiner Kieselsäurelösung, da auf derselben Quecksilberfläche flache

Tropfen der ersteren grösseren Durchmesser hatten, als flache Tropfen der letzteren.

Kieselsäurelösung bildet beim Hin- und Herlaufen in einem 1 m langen, hohlen Glasfaden keine festen Häute, wie Eiweiss, wohl aber in Luft haltbare Schaumblasen, die man auf Landseen mit sandigem Ufer nach stürmischen Tagen oft wahrnehmen kann.

Die Schaumblasen der Kieselsäure in Luft sind wohl dadurch haltbar, dass sich eine ungemein dünne Schicht lufthaltiger öltartiger Kieselsäure bildet, welche auf der wässerigen Kieselsäure ausgebreitet ist, und diese vor Zerreissung schützt, ähnlich wie die dünne Oelsäurehaut an der Oberfläche einer gewöhnlichen Seifenblase als Schutzschicht auf der wässerigen Seifenlösung ausgebreitet ist.

Lässt man eine kleine Menge Kieselsäurelösung auf Quecksilber eintrocknen, so wird die Oberfläche weisslich. Plötzlich wölbt sich die Mitte des grösseren Tropfens von 9 mm Durchmesser und bildet einen kleineren Tropfen von 5 mm Durchmesser, der mit scharfem Rande gegen den grösseren Tropfen absetzt, als ob ein kleinerer Tropfen auf dem grösseren läge (Fig. 85). Das Innere des Tropfens besteht aus klarer, durchsichtiger Flüssigkeit. Es bildet sich also aus der wässerigen Kieselsäurelösung bei dem Eintrocknen plötzlich eine Lösung mit anderer und grösserer Oberflächenspannung.



Fig. 85.

Kaolintrübungen zeigten, wie ich früher (§ 9) gezeigt habe, die umgekehrte Erscheinung, indem bei dem Eintrocknen auf Quecksilber plötzlich eine Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung entstand.

§ 64. *Das Innere der colloidalen Kieselsäurelösung reflectirt polarisirtes Licht. Zellen aus öltartiger Kieselsäurelösung in wässeriger Kieselsäurelösung.* Aus Natronwasserglas und Salzsäure wurde eine verdünnte Kieselsäurelösung in der gewöhnlichen Weise hergestellt, mit einem langsamen Wasserstrom 4 Wochen lang in einem Kühne'schen Dialysator gereinigt, durch Kochen in einem Erlenmeyer'schen Kolben concentrirt und heiss mit einem Kork verschlossen.

Nach 5 Monaten hatten sich am Boden dieser 3,2 proc. Kieselsäurelösung etwa hundert runde Linsen von 2—3 mm

Durchmesser angesetzt, welche den charakteristischen Bau der Sphärokrystalle, aber zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen kein dunkles Kreuz zeigten (Fig. 86, *a*, *b*).

In der Flüssigkeit schwebten klare Fäden mit Tropfen und Schaumflocken aus ölartigen und gallertartigen Massen, die beim Bewegen der Flüssigkeit zu Boden fielen. Ausserdem bestand die Kieselsäurelösung auch noch aus colloidreicher Lösung *A* und colloidarmer Lösung *B*.

Füllt man die Kieselsäurelösung in einen verticalen Glaszylinder, setzt auf diesen die Kathetenfläche eines grossen rechtwinkligen Prismas und leitet auf die andere Kathetenfläche ein horizontales Strahlenbündel von Sonnenlicht oder elektrischem Bogenlicht, so erscheint die Kieselsäurelösung milchig, wie eine trübe Mastixlösung oder Eiweisslösung (§ 11). Es sind also kleine Teilchen (Tröpfchen und Schaummassen aus colloidreicher Flüssigkeit *A*) in einer Grundflüssigkeit (colloidarmer Flüssigkeit *B*) suspendirt. Das von den suspendirten Teilchen reflectirte Licht ist, wie bei allen trüben Lösungen, parallel der Reflexionsebene polarisirt. Das normal zum einfallenden Strahlenbündel von den suspendirten Teilchen reflectirte Licht wird von einem Nicol'schen Prisma mit verticalem Hauptschnitt (horizontaler langer Diagonale der Endfläche) ausgelöscht; ist also linear polarisirt, wie wenn es an einer durchsichtigen Fläche unter einem Polarisationswinkel  $45^\circ$  reflectirt worden wäre. Die Erscheinungen sind ähnlich, wie bei dem in den Tyndall'schen Wolken<sup>1)</sup> oder in den Lallemand'schen trüben Flüssigkeiten<sup>2)</sup> reflectirten Licht. Die reflectirenden Teilchen sind also sehr klein gegen die Grösse der Lichtwellen.<sup>3)</sup>

Der Glaskolben mit der Kieselsäurelösung wurde auf eine horizontale Spiegelglasplatte gestellt. Unter dieser Glasplatte war die Kathetenfläche eines rechtwinkligen Prismas mit einem Tropfen Paraffinöl befestigt. Durch die verticale Kathetenfläche wurden die von oben beleuchteten Kieselsäurelinsen mit einem horizontalen Mikroskop betrachtet.

1) J. Tyndall, Phil. Mag. 37. p. 388. 1869.

2) A. Lallemand, Compt. rend. 69. p. 189. 1869.

3) J. W. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. 41. p. 107. 1871.

Die in der wässrigen Kieselsäurelösung *B* schwebenden unsichtbaren Tröpfchen der öltartigen Kieselsäurelösung *A* haben sich in fünf Monaten langsam zu grösseren Tropfen vereinigt, sind als spezifisch schwerere Massen mit kleinerer Oberfläche zu Boden gesunken, haben sich als runde Linsen aus öltartiger Flüssigkeit von 2—3 mm Durchmesser und 0,1—0,15 mm Dicke am Boden des Glaskolbens festgesetzt und sind später erstarrt.

Der Vorgang ist ähnlich wie bei der Klärung oder Flockung trüber Lösungen gewesen. Eine Spur Alkali (Silicat?), das von dem Glaskolben herstammte, hat durch Ausbreitung an der Oberfläche der Tröpfchen *A* die Vereinigung derselben herbeigeführt. Dieselben sind zusammengefloßen, das Alkali hat sich in dem Tropfen aus öltartiger Kieselsäurelösung *A* aufgelöst.

Die Linsen zeigen eine Randzone mit vielen kleinen Blasen und Schaumzellen und eine ebenfalls mit Blasen besetzte centrale Zone oder einen sternförmigen Kern in der Mitte. Ferner normal zum Umfang 0, 4, 5, 6, 8, 12 oder 36 radiale Röhren. Diese Röhren sind gleichmässig über die Linse verteilt, gegen die Randzone spitz oder zuweilen abgerundet, in der Mitte breiter. Sie enthalten im Innern oft Querwände oder Schaumzellen und reichen bis an die centrale Zone heran. Fig. 86a (Photographie) zeigt eine Linse mit zwölf radialen Röhren und grosser centraler Zone mit Blasen. Fig. 86b (Photographie) eine Linse mit fünf radialen Röhren von 0,03 mm Breite und kleinem runden Kern in der Mitte. Bei anderen Linsen lagen 6 bis 12 0,02 mm breite Ringe mit radialen Rippen in der Mitte der Linse, und in einer 0,2 mm breiten Randzone eine Reihe radialer nach aussen spitz zulaufender Röhren (Fig. 87, a). Einzelne Linsen hatten ebene Begrenzungsflächen wie Krystalle (Fig. 87, b).

Zuweilen waren in der Mitte noch 1 bis 2 kreisförmige Zonen vorhanden, an denen die radialen Röhren gebrochen und beide Hälften gegeneinander verschoben erscheinen. Die radialen Röhren waren also früher als die zweite Zone erstarrt. Die Linse ist vom Rande nach der Mitte zu erstarrt. Die Röhren haben sich im Innern der Linse gebildet mit einer Oberfläche normal zu dem schon festen Linsenrand. Die radialen Röhren sind dann bei dem Erstarren der zweiten

Zone gebrochen und beim Erstarren der Mitte gegen die ursprüngliche Lage verschoben worden.

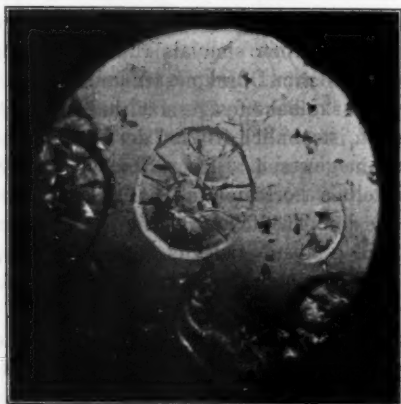


Fig. 86a.

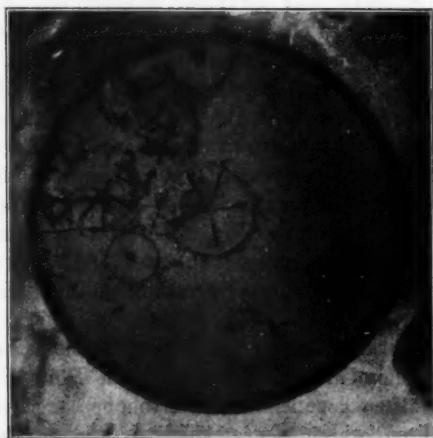


Fig. 86b.

Die radialen Röhren mit Anschwellungen und die auf concentrischen Zonen verteilten Blasen und Schaumzellen sind

in der Linse von öltartiger Kieselsäurelösung genau ebenso entstanden, wie die regelmässigen Reihen radial verteilter Blasen und die grosse centrale Blase bei der Einwirkung von Alkohol auf wässrige Kupfersulfatlösung (Fig. 70, § 49). Nur sind bei der letzteren wenig klebrigen Flüssigkeit die radialen Röhren infolge der Oberflächenspannung schon in einzelne Kugeln zerfallen, ehe sie erstarrt sind, während bei der klebrigen Kieselsäure die radialen Röhren nur Anschwellungen bekommen haben und fest geworden sind, ehe der von der

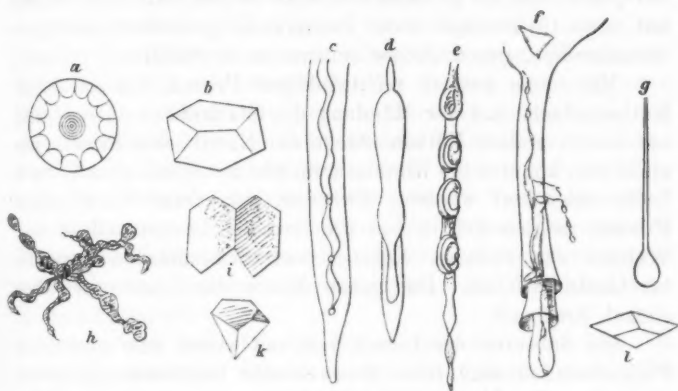


Fig. 87.

Oberflächenspannung der Röhrenwand geforderte Gleichgewichtszustand erreicht war.

Die Bildung einer ganzen Anzahl 0, 4, 6 . . . 12 oder mehr radialer Röhren, die gleichmässig über den Umfang der Kieselsäurelinse verteilt sind, entspricht der Bildung von 0, 2, 3 . . . 20 und mehr Randfalten beim Eintrocknen von Leim- oder Kieselsäurelamellen auf Quecksilber.<sup>1)</sup>

Im Innern der homogenen kieselssäurereichen Lösung *A* haben sich bei längerer Einwirkung der wässrigen Lösung *B* neue Lamellen einer öltartigen Flüssigkeit *C* in Zwischenräumen oder periodisch abgeschieden und Blasen, Röhren mit

<sup>1)</sup> G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 563. Taf. VI, Fig. 1 u. 2. 1888 und unten § 65.

Anschwellungen und Schraubenwindungen und zusammenhängende Schaumzellen gebildet. Die Flüssigkeit *C* kann sich aus alkalihaltiger Kieselsäure gebildet haben. Die Röhren und Schaumzellen sind verhältnismässig gross ausgefallen, da wenig Flüssigkeit *C* vorhanden war. Ich werde später (§ 65 bis 69) zeigen, dass sie bei grösserem Alkaligehalt viel kleiner und sogar unsichtbar werden.

Diese möglichst reine Kieselsäurelösung gab auch, wie ich hier schon im voraus bemerken will, beim Eintrocknen auf Quecksilber die grössten Stärkekörner und beim Eintrocknen auf einem Objectträger unter Deckglas die grössten verzweigten Schaumzellen, deren Grösse zonenweise wechselte.

Mit einem zweiten rechtwinkligen Prisma, das mit einer Kathetenfläche auf der Mündung des Glaskolbens auflag, und vor dessen andere Kathetenfläche ein Nicol'sches Prisma gestellt war, konnten die Kieselsäurelinsen mit linear polarisiertem Licht beleuchtet werden. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigten sich in den Rändern der Linsen und in den Wänden der radialen Röhren oder Schaumzellen doppeltbrechende Teilchen. Die ganze Masse der Linse war aber einfach brechend.

Die Substanz der Linsen gab, mit einem rein geglühten Platindraht in eine reine Bunsen'sche Gasflamme gehalten, eine schwache Natriumlinie im Spectrum, war also alkalihaltig.

Aus der Kieselsäurelösung, welche von den abgeschiedenen Linsen abgegossen war, setzten sich in einem reinen Glaskolben nach einigen Wochen wieder neue Linsen aus öartiger Kieselsäure am Boden fest, mit und ohne radiale Röhren, mit und ohne Blasen in ringförmigen Zonen parallel dem Umfang. Nach Absprengen des oberen Kolbenteiles liessen sich die Linsen mit einem Polarisationsmikroskop untersuchen und zeigten keine Doppelbrechung. An einzelnen Linsen war deutlich zu erkennen, dass sich ein langer Faden schraubenförmig aufgelegt hatte. Es waren also Tropfen öartiger Kieselsäure in der wässerigen Flüssigkeit abgeschieden worden (wie Fig. 34, § 29) mit langem dünnen Faden am oberen Ende (Fig. 87, *g*), waren langsam herabgesunken und an der Oberfläche der aus dem Tropfen entstandenen Oellinse liegen geblieben.



Fig. 87, a—l giebt die Form einiger dieser Linsen und radialen Röhren, in denen aneinander hängende Blasen und Schrauben und Schaumkammern, auch von ebenen Flächen begrenzte krystallähnliche Formen zu erkennen sind.

§ 65. *Kieselsäurelösung im Uhrglas eingetrocknet. Oberfläche der Gallerte ein Japanischer Spiegel.* Eine wässerige Lösung von Kieselsäure in einem Uhrglas verliert allmählich Wasser durch Verdunstung, scheidet mehr Schaumwände von öltartiger kieselsäurereicher Flüssigkeit A aus und erstarrt zu einer steifen Gallerte, gerinnt oder gelatinirt.

Die horizontale Oberfläche dieser Gallerte spiegelt den geraden Lichtfaden einer elektrischen Glühlampe wellenförmig. Wirft man mit der Oberfläche der Gallerte die parallelen Strahlen der Sonne oder der elektrischen Bogenlampe auf einen weissen Schirm, so sieht man ein Netzwerk heller Linien. Die Oberfläche ist nicht eben, wirkt wie ein Japanischer magischer Spiegel, und lässt durch kleine Verschiedenheiten der Krümmung die dicken Wände der Schaumkammern im Innern der Gallerte erkennen, die sich bei der Verdunstung des Wassers weniger zusammenziehen, als der Inhalt der Schaumkammern.

Aehnliche wellenförmige Bilder einer Lichtlinie oder ein helles Netzwerk von Schaumwänden und Schaumkanten giebt mit reflectirtem Sonnenlicht die Oberfläche anderer Gallerte oder geronnener colloidalen Lösungen von Eisenoxydhydrat, Leim, Eiweiss etc. (vgl. unten § 80).

Am Rande zeigt die Gallerte der Kieselsäure beim Eintrocknen im Uhrglas grosse Sprünge normal zum Umfang und viele runde Linsen von 0,1—0,2 mm Durchmesser, die von hellen Schlieren oder Stellen anderer Lichtbrechung umsäumt sind und spiralförmige Sprünge im Innern zeigen.

Lässt man grössere Mengen Kieselsäurelösung in einem Uhrglas von 10 cm Durchmesser eintrocknen, so bilden sich radiale Sprünge normal zum Rande und einzelne Zonen, parallel zum Rande. Die ganze Masse teilt sich durch Risse normal und parallel zum Rande in einzelne Brocken. In einem gewissen Stadium des Eintrocknens sind die dünnen Brocken am äusseren Rande fest und durchsichtig. Dann folgt eine 4—6 mm breite Zone mit Brocken von porzellanartigem Aussehen, mit grösserem

Wassergehalt, und in der Mitte dicke durchscheinende Brocken von gelatinöser noch wasserreicherer Masse mit spiralförmigen Sprüngen, die sich nach aussen verbreitern und im unteren Teile am Glase stärker gekrümmt sind, als oben an der Grenze mit Luft. Die Spiralen haben 2—2,5 mm Durchmesser und 2 bis 3 Windungen (Fig. 103, *d*, § 73). Die gelatinöse Masse zeigt in der Nähe der Sprünge negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung.

Beim Eintrocknen scheidet sich aus der Kieselsäurelösung eine ölartige colloidreiche Flüssigkeit *A* zuerst in dünnen Lamellen normal zum Rande ab, später in kurzen Zwischenräumen oder periodisch. Dadurch entstehen die Zonen parallel dem Rande. Später bilden sich auch im Innern der Flüssigkeit Kugeln, Blasen und zusammenhängende Schaumwände von ölartiger Flüssigkeit *A* mit stärkerer Lichtbrechung als die Umgebung. Dadurch entsteht das porzellanartige Aussehen der Brocken für einen bestimmten Wassergehalt der Kieselsäureschäume.

Sobald die dünnen Lamellen ölartiger Flüssigkeit *A* erstarrt sind, setzen sich die neu entstehenden Lamellen von *A* an die früher entstandenen normal an.

Da bei weiterem Eintrocknen die colloidreiche Substanz *A* und die colloidarme Substanz *B* sich verschieden zusammenziehen, so entstehen Risse an der gemeinsamen Grenze beider. Die Risse, welche die Brocken begrenzen, schneiden sich dann nahezu normal.

Die spiralförmigen Sprünge entsprechen Lamellen von ölartiger kieselsäurereicherer Lösung *A*, welche auf der inneren Seite an der Grenze mit kieselsäurearmer Lösung *B* eine grössere Oberflächenspannung hat, als auf der äusseren Seite, wo der Wassergehalt durch Austrocknen schon mehr abgenommen hat, als innen. Die Lamelle wird dadurch auf der Innenseite mit grösserem Wassergehalt concav, auf der Aussenseite mit kleinerem Wassergehalt und kleinerer Oberflächenspannung convex.

Scheidet sich die Lamelle ölartiger Flüssigkeit *A* aus der colloidalen Lösung nicht continuirlich, sondern periodisch ab, so bildet sie statt der Spirale concentrische Ringe und es treten später statt der spiralförmigen Risse mehrere concentrische ringförmige Risse auf.

§ 66. *Kieselsäurelösung auf Quecksilber eingetrocknet.* Ein linsenförmiger Tropfen verdünnter Kieselsäure, auf Quecksilber eingetrocknet, bildet eine feste, dünne, durchsichtige Kieselsäurelamelle mit 2, 3 . . . 20 und mehr Randfalten (Fig. 88), die aus Wasser mit Methylenblau, Bismarckbraun oder Ponceaurot die ersten beiden Farbstoffe aufspeichert, während Ponceaurot davon nicht absorbiert wird, und nach dem Verdampfen des Wassers nur rote Pünktchen auf der Kieselsäurelamelle zurücklässt, die auf Kreisbogen oder Schaumkanten verteilt erscheinen.

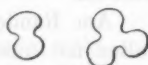


Fig. 88.

Die Randfalten sind um so zahlreicher, je verdünnter die benutzte Kieselsäurelösung ist, und je mehr sich der Tropfen auf der Quecksilberfläche ausgebreitet hat.

Aus der Faltenbildung am Rande der erstarrenden Lamelle ergibt sich schon, dass die Lamelle beim Eintrocknen länger und dünner wird, weil die im Innern der Flüssigkeit normal zur Oberfläche abgeschiedenen Schaumwände von öltartiger Kieselsäure die obere und untere Tropfenfläche gegeneinander ziehen. Ohne diese Schaumwände würden die Kieselsäuretropfen beim Eintrocknen sich nach allen Richtungen gleichmässig zusammenziehen, wie eine sich abkühlende Flüssigkeitsmasse.

Um die Flüssigkeit bei zunehmender Concentration bequem beobachten zu können, wurde in eine viereckige Porzellanwanne von  $38 \times 22 \times 5$  cm eine kleinere Porzellanschale (cylindrisches Tuschnäpfchen von 6 cm Durchmesser) gestellt, deren Boden mit reinem Quecksilber bedeckt, auf das Quecksilber mit einer Pipette 1—2 ccm 3 proc. Kieselsäurelösung gebracht und die Kuppe des linsenförmigen Tropfens durch die abwärts gebogene Spitze einer Stecknadel festgehalten. Die Stecknadel war mit Wachs auf einem Glasstreifen von  $6,5 \times 0,5 \times 0,2$  cm befestigt, der auf den oberen Rand der Porzellanschale aufgelegt wurde (Fig. 89). Auf dem oberen Rande der Porzellanschale ruhte ein Spiegelglasstreifen von  $38 \times 5 \times 0,5$  cm, auf dem der schwere Fuss eines Mikroskopes sanft verschoben werden konnte. Das Mikroskop wurde durch einen Trieb gehoben oder gesenkt, auf den Rand oder eine Stelle im Innern der Flüssigkeit scharf eingestellt, hatte 6,5 cm Object-

abstand und ein Ocularmikrometer, von welchem 16 sc. = 1 mm des Objectes waren. Nötigenfalls wurde unter das Objectiv ein schräges Planglas gehalten, um das Object stärker zu beleuchten.

Am Rande des erstarrenden Tropfens bilden sich bald Falten mit unsichtbaren Schaumwänden und später sichtbare Schaumwände, die geschlossene Zellen umhüllen. Die Flüssigkeit gerinnt am Rande zu einer durchsichtigen Gallerte mit einer durchsichtigen Flüssigkeit in der Mitte. Nach einiger Zeit hebt sich die Gallerte und das darunter liegende Quecksilber an einzelnen Stellen und bildet dreiseitige Pyramiden mit abgerundeten Kanten und ebenen Seitenflächen. Jede Seitenfläche trägt in ihrer Mitte eine concave Vertiefung

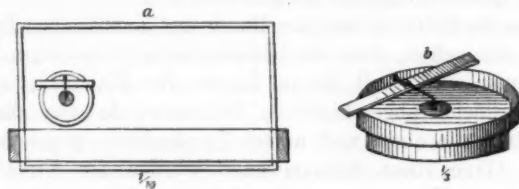


Fig. 89.

(Fig. 90, *a*). Zwischen Rand und Mitte des erstarrenden Tropfens erscheinen milchige Streifen, in denen das Mikroskop cylindrische und conische Röhren, mit dicken porzellanartigen Wänden, mit Einschnürungen und Anschwellungen und runden oder langgestreckten Astlöchern erkennen lässt (Fig. 90, *b—h*). Die Röhren sind gerade oder schraubenförmig, oder wellenförmig gewunden, zeigen häufig grössere kugelförmige Hohlräume oder Schaumzellen mit klarer Flüssigkeit gefüllt, deren dicke, aneinander hängenden milchigen Wände langsam ihre Form ändern und aus sehr klebriger ölartiger Flüssigkeit bestehen. Häufig bilden sich gewundene Schraubenflächen, wie ein Schneckenhaus oder eine Schraubenfläche, wie eine Wendeltreppe. Das porzellanartige oder milchige Aussehen rührt von kleinen ölartigen Linsen und Schaumwänden mit grösserer Lichtbrechung her, die in der Grundflüssigkeit verteilt sind. In dem Maasse, als das Wasser verdampft, rücken die Stellen mit milchigem Aussehen vom Rande nach der Mitte des er-

starrenden Tropfens vor, und bildet dieser schliesslich eine klare durchsichtige Gallerte, die sich zusammenzieht, Risse bekommt, erstarrt, sich mit der Nadelspitze abheben und auf einem Objectträger mit einem gewöhnlichen Mikroskop untersuchen lässt.

Parallel dem Rande der erstarrten Lamelle sieht man bei passender schiefer Beleuchtung eine grosse Anzahl Streifen oder Schlieren, die durch periodisch wechselnde Abscheidung der festen Kieselsäure entstanden sind.

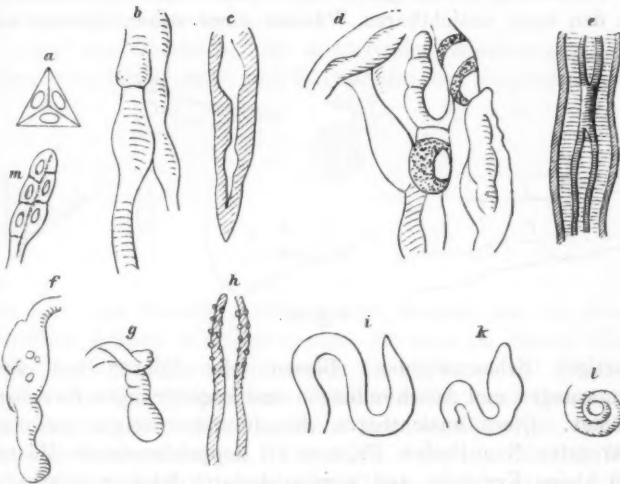


Fig. 90.

Im Innern und an der Oberfläche der eben erstarrten Gallertmasse lassen sich dünnwandige Röhren von 0,04—0,2 mm Durchmesser mit Einschnürungen und Anschwellungen und ebenen oder kugelförmigen Querwänden erkennen, die die Röhrenwand normal schneiden und aus ölartiger Flüssigkeit entstanden sind, die später als die Röhrenwand erstarrt ist. Diese Röhren haben oft denselben Durchmesser wie die dicken Wände aus milchiger Flüssigkeit, aus denen sie entstanden sind. An den dünnen erstarrten Schaumwänden haftet das Quecksilber weit stärker, als an den anderen Teilen der Kiesel-

säuremasse. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigen diese Wände häufig helle Linien oder eine Perlenschnur nebeneinander gelegener heller Pünktchen, die aus Krystallen oder total reflectirenden Luftblasen bestehen.

Bringt man zu der porzellanartigen Masse des halb erstarrten Kieselsäuretropfens ein wenig Wasser, so verschwindet sofort das milchige Aussehen, die Flüssigkeit wird klar und durchsichtig und scheidet zahlreiche Luftblasen ab, die zu grösseren kugelförmigen Blasen sich vereinigen und langsam in der klebrigen Flüssigkeit emporsteigen oder haften bleiben an den sonst unsichtbaren Wänden eines neuen Systems von

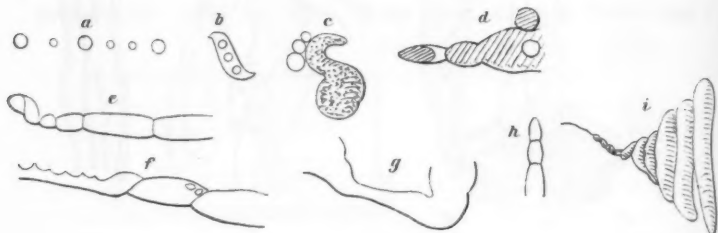


Fig. 91.

ölartigen Schaumwänden, Blasen oder Röhren mit Einschnürungen und Anschwellungen und kugelförmigen Zwischenwänden. Diese unsichtbaren Schaumwände zeigen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen oft doppeltbrechende Massen und kleine Krystalle, und werden dadurch leichter sichtbar.

Häufig bilden die Röhren gewundene Schrauben, die auf einer Seite in eine Spitze, auf der anderen in eine Kugel auslaufen, oder sie zerfallen in eine Reihe aneinander gereihter kugelförmiger Blasen, die direct, oder durch dünne hohle Fäden ölartiger Flüssigkeit getrennt, aneinander hängen (Fig. 91).

Es kann kein Zweifel sein, dass die Kieselsäurelösung bei einer bestimmten Concentration grosse Mengen Luft auflöst und damit eine ölartige lufthaltige Kieselsäurelösung bildet, die durch Grenzflächen mit Oberflächenspannung von einer wässrigen kieselsäurearmen Flüssigkeit getrennt ist und bei Zusatz von mehr Wasser die aufgelöste Luft wieder abgibt.

Wahrscheinlich bestehen die Linsen und Blasen der dickwandigen milchigen Schaumwände von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung aus dieser ölartigen lufthaltigen Kieselsäure. Das abgegebene Gas wird nicht von Natronlauge verschluckt, ist also keine Kohlensäure und besteht vermutlich aus den Bestandteilen der atmosphärischen Luft.

Einmal habe ich auch bei langsamer Verdampfung des Wassers in einem auf Quecksilber liegenden klaren Tropfen von reiner Kieselsäurelösung etwa 50 kleine runde Tropfen von klarer Flüssigkeit auftreten sehen, welche bei Zusatz von Wasser wieder verschwanden.

Auf der Oberfläche der erstarrenden Kieselsäuregallerte zeigen sich feine Längs- und Querstreifen mit Neigungswinkeln

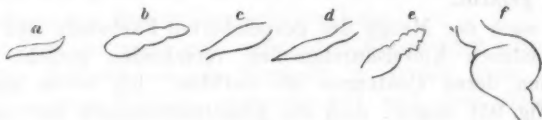


Fig. 92.

von  $90^\circ$ , von ähnlicher Grösse und Gestalt wie die dünnwandigen Röhren mit Querwänden, die man im Innern wahrnimmt. Beim Eintrocknen reisst die Gallerte auf Flächen, welche der Oberfläche dieser dünnen Röhren und Querwände entsprechen, oder der Oberfläche der kegelförmigen Röhren mit Schraubenwindungen. Die Risse haben gewöhnlich Neigungswinkel von  $90^\circ$ , in seltenen Fällen auch wohl von  $120^\circ$ ; folgen also meist der Oberfläche von festgewordenen unsichtbaren Lamellen.

Saugt man die Flüssigkeit aus der Mitte eines halbgewonnenen Kieselsäuretropfens mit einem kurzen Glasröhrchen auf und lässt sie in Wasser unter einem Deckglas ausfliessen, so bilden sich cylindrische und kegelförmige Schläuche mit Einschnürungen, Anschwellungen und Schraubenwindungen oder kugelförmige Blasen und zusammenhängende Schaumzellen mit dünnen, oft unsichtbaren Wänden (Fig. 92). Die Wände werden sichtbar, wenn man Wasser mit  $\frac{1}{10000}$  Methylenblau zutreten lässt, aus welchem die dünnen Wände den Farbstoff aufspeichern. Die kugelförmigen Schaumwände kehren dabei der

Oeffnung der Glasröhrchen die concave Seite zu, waren also schon vor Zusatz des farbigen Wassers vorhanden. Die farbigen sichtbaren Wände hängen durch unsichtbare Schaumwände zusammen, denn sie bilden bei zufälligen Erschütterungen eine gleichzeitig zitternde Schaummasse, eine Gallerte.

Ein 0,6 mm breiter Streifen vom Rande einer auf Quecksilber erstarrten Kieselsäurelamelle wurde in Methylenblauwasser ( $\frac{1}{10000}$ ) gelegt und speicherte den Farbstoff zunächst nur in einer 0,1 mm breiten Randzone, die sich tiefblau färbte. In dieser Randzone hatten sich auch Sphärokrystalle ausgebildet.

Nach drei Tagen war aber die Verteilung des Farbstoffs eine ganz andere geworden, und hatte sich die ganze Lamelle tiefblau gefärbt.

Je nach der Menge des gespeicherten Farbstoffs sind die abgeschiedenen Kieselsäurelamellen verschieden gefärbt und erscheinen deren Contouren oft tiefblau. Ich werde später (§ 70, Fig. 95) zeigen, dass die Kieselsäurelamelle aus vielen zusammenhängenden Schaumzellen besteht. In grosse Schaumzellen dringt die gefärbte Flüssigkeit schnell ein. Dann ist die Kieselsäurelamelle in wenigen Minuten dunkelblau gefärbt. In kleine Schaumzellen dringt die gefärbte Flüssigkeit langsam ein. Dann ist der Rand gefärbt, während die Mitte noch farblos erscheint.

Aehnliche Erscheinungen zeigten sich, wenn man zwei Glasröhrchen von  $8 \times 1$  mm mit 3 proc. statt mit concentrirter Kieselsäurelösung füllte, unter ein Deckglas mit Wasser legte und nach einigen Minuten Methylenblauwasser zusetzte.

Am Rande der auf Quecksilber erstarrten Gallerte zeigen sich gewöhnlich durchsichtige Kugeln oder Linsen von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung, oder aus diesen entstandene Sphärokrystalle von 0,0003—0,2 mm Durchmesser mit dunklem Kreuz zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen und negativer Doppelbrechung, welche die Farbe einer Gipsplatte von  $\lambda$  erniedrigen in den Quadranten  $\neq$  zur Mittellinie des Gipses und erhöhen in den Quadranten  $\perp$  zur Mittellinie des Gipses.

Die Linsen halte ich für ölartige lufthaltige Kieselsäure, welche eben besprochen wurde.



Oft liegen am Rande der auf Quecksilber eingetrockneten Kieselsäurelamellen runde öltartige Linsen und durch eine schmale linsenfreie Zone davon getrennt Sphärokrystalle mit negativer Doppelbrechung.

Die reinste Kieselsäure, welche vier Wochen im Dialysator gewesen war und die grosse Linsen öltartiger Flüssigkeit vom Bau der Sphärokrystalle abgeschieden hatte (§ 64), gab auf Quecksilber eingetrocknet am Rande und in 0,2 und 0,6 mm Entfernung vom Rande drei Zonen mit Sphärokrystallen von mittlerem Durchmesser 0,08, 0,05 und 0,18 mm mit negativer Doppelbrechung.

Die zweite Zone enthielt also die kleinsten, die dritte Zone die grössten Sphärokrystalle. Die letzteren waren überhaupt die grössten, die ich aus Kieselsäurelösung bei Eintrocknen auf Quecksilber erhalten habe.

Zuweilen sieht man neben dem Rande auch einzelne sehr kleine doppeltbrechende Krystalle in Gestalt eines Rhombus mit spitzen Winkeln von  $41-44^\circ$  und dem Hauptschnitt parallel der Diagonale. Die Messungen waren wegen der Kleinheit der Krystalle ungenau. In einzelnen Fällen hafteten sie in radialer Anordnung an der Aussenseite einer Gallertkugel und wurden bei Berührung mit Wasser losgelöst und scheinbar unverändert fortgeschwemmt.

Ich bin geneigt, diese Krystalle für Kieselsäurehydrat ohne Alkali zu halten, da sie in gleicher Weise auftreten bei Kieselsäure, die durch Dialyse aus Natrium- oder Kaliumsilicat erhalten war.

§ 67. *Kieselsäuregallerte in Glasröhrchen.* Saugt man 3proc. Kieselsäurelösung in einen hohlen Glasfaden und lässt das Wasser langsam verdampfen, so bleibt schliesslich ein Cylinder von Gallerte (mit 75 Proc. (?) Kieselsäure) zurück. Bei Zubringen von Wasser entweichen zahlreiche Luftblasen, deren Volumen das  $1\frac{1}{2}$  bis 2 fache des Volumens der Gallerte betragen kann. An der Oberfläche der Gallerte zeigen sich kreisrunde Blasen oder Kanäle mit Einschnürungen und Anschwellungen, ähnlich wie bei dicker Leimlösung, die mit Wasser übergossen wird (vgl. unten). Der Gallertcylinder quillt auf, sein Durchmesser nimmt um 5 Proc. zu. Bei Einwirkung von Methylenblauwasser färben sich die Gallertcylinder

an den Enden, die stärker der Verdunstung ausgesetzt, und wasserärmer sind, tiefblau. In der wasserreichen Mitte hellblau. Zuweilen zeigen sich Schichten verschiedener Färbung, die von verschiedenem Wassergehalt der ölartigen Kieselsäure oder der verschiedenen Grösse der Schaumzellen im Innern der Gallerte herrühren kann.

Es ist sogar nicht ausgeschlossen, dass *sehr* kleine Mengen Kali oder Natron, die bei der Dialyse in der Kieselsäure zurückgeblieben sind, oder von den Glasgefässen nachträglich aufgenommen wurden, diese verschiedene Färbung veranlasst haben.

Bringt man ein Glasröhrchen mit reiner Kieselsäurelösung und ein anderes mit derselben Lösung, der  $\frac{1}{10}$  Natrium- oder Kaliumsilicat zugesetzt worden ist, unter ein Deckglas mit Methylenblauwasser ( $\frac{1}{5000}$ ), so bildet die in das Wasser geflossene Kieselsäure Schaumwände. Die Schaumwände aus natrium- oder kaliumhaltiger Kieselsäure färben sich aber tiefer blau, und speichern mehr Farbstoff, als die aus reiner Kieselsäure.

Bringt man zu der Kieselsäuregallerte in dem Glasröhrchen statt des Wassers Kali- oder Natronlauge, so entweichen zahlreiche Luftblasen, die nicht von der Flüssigkeit absorbirt werden, also nicht Kohlensäure sind. Der Gallertcylinder quillt an den Enden stärker auf, als in der Mitte und löst sich langsam in der umgebenden Flüssigkeit auf. Während der Auflösung erscheint für kurze Zeit eine ölartige Flüssigkeit mit Oberflächenspannung gegen die Natronlauge. Dabei zeigen sich häufig schraubenförmige Bänder, die sich zu mehreren Windungen einrollen, längere Zeit scharfe Kanten zeigen und wahrscheinlich aus vielen aneinander hängenden Schaumkammern bestehen, die durch Diffusion auf der convexen Seite schneller wachsen, als auf der concaven Seite. Aus der Kieselsäuregallerte entstehen weiter unter Einwirkung der Natronlauge kugelförmige Blasen mit dicken Wänden ohne jede Spur von Doppelbrechung und lockere gallertartige Massen, die schwer beweglich sind und bei Zutritt von Methylenblauwasser ( $\frac{1}{5000}$ ) den Farbstoff speichern und dabei Röhren mit Einschnürungen, Anschwellungen, dünnen Schaumwänden und gewellten Lamellen erkennen liessen, wie wir sie oben bei den

unter ähnlichen Bedingungen gebildeten flüssigen und erstarrten Niederschlagsmembranen von  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$  (§ 25, Figg. 14—16) kennen gelernt haben.

Kieselsäuregallerte, die schon blauen Farbstoff aufgespeichert hat, entfärbt sich bei Einwirkung von Natronlauge und zeigt im Innern zahlreiche auf Kreisbogen verteilte dunkelviolette Pünktchen oder Schaumblasen, die auf flüssigen Schaumwänden abgelagert sind und wohl durch eine fremde Schutzschicht vor der Einwirkung der Natronlauge länger geschützt bleiben.

Die an der Glaswand eingetrockneten Schichten von reiner Kieselsäure speichern aus Methylenblauwasser den Farbstoff reichlicher, als die wasserreichere Kieselsäuregallerte, und lösen sich weit langsamer als diese in Natronlauge auf.

Diese Versuche lehren, dass wahrscheinlich drei Kieselsäurehydrate mit verschiedenem Wassergehalt existieren, die verschiedene Mengen Methylenblau aufnehmen, sich verschieden schnell in Natronlauge lösen, und an der Grenze mit Wasser oder verdünnten wässrigen Lösungen eine Grenzflächenspannung zeigen. Das mittelste Hydrat absorbiert besonders stark in reichlicher Menge atmosphärische Luft, die bei weiterer Wasseraufnahme in Blasen an der Grenzfläche mit Wasser abgeschieden wird.

Schon bei den Kieselsäuretropfen und birnförmigen Zellen, die mit den Sulfaten oder Chloriden von Cu, Co, Ni, Fe und Mn, oder mit  $\text{ClH}$  und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  aus Wasserglaslösung abgeschieden wurden (Fig. 34, § 29 und Figg. 39—41) liessen sich drei oder vier verschiedene Schichten in der Kieselsäuregallerte unterscheiden.

§ 68. *Dünne Schichten Kieselsäurelösung auf Glasplatten eingetrocknet.* Lässt man einen Tropfen Kieselsäurelösung statt auf Quecksilber auf einem Objectträger eintrocknen, so zieht sich die Kieselsäure nach dem Rande hin, nach der Stelle grösserer Spannung der freien Oberfläche, wie die sogenannten Weintränen, und giebt bei dem Erstarren einen dickeren Ring, der eine dünnere Kieselsäurelamelle umschliesst. Dabei entstehen in der Kieselsäurelamelle kreisförmige und geradlinige Sprünge, die sich meist unter Winkeln von  $90^\circ$ , selten unter Winkeln von  $120^\circ$  schneiden. Die ausgesprungenen Stückchen Kieselsäure haben die Form der oben beschriebenen

dünnwandigen Zellen mit schwachen Einschnürungen, Anschwellungen und ebenen oder convexen Querwänden, oder auch wohl von schraubenförmigen Röhren. Aehnliche Zellen habe ich auch früher bei den Metallsilicatvegetationen erhalten.

Bei schiefer Beleuchtung zeigt der Rand der erstarrten Kieselsäurelamellen eine aufeinander folgende Reihe Streifen oder Zonen, die parallel der Peripherie verlaufen; bald mehr, bald weniger durchsichtig sind, bald runde Linsen oder Sphärökrystalle enthalten und darauf hinweisen, dass die Abscheidung und Erstarrung der Kieselsäure ähnlicher Beschaffenheit in aufeinander folgenden Zeiträumen oder periodisch erfolgt ist, ähnlich wie die Abscheidung der zuerst flüssigen und dann erstarrten Niederschläge der Niederschlagmembranen oder Metallsalzvegetationen (§ 25—29).

Die äussere, zuerst erstarrte Randzone zeigt oft kreisförmige Linsen von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung. Dann folgt eine braune Zone und schliesslich eine grössere centrale, dünne durchsichtige Lamelle. Krystalle habe ich nur sehr selten an der auf Objectträgern eingetrockneten Kieselsäure wahrgenommen.

Bei Zubringen von Wasser mit Methylenblau ( $\frac{1}{5000}$ ) speichern die verschiedenen Stellen der erstarrten Kieselsäurelamelle den Farbstoff verschieden stark. Die Stellen mit grossen Schaumkammern färben sich schnell blau. In die Stellen mit kleinen Schaumkammern dringt die farbige Flüssigkeit langsam ein. Sie erscheinen oft erst nach Stunden gefärbt. Häufig folgen stark und schwach gefärbte Zonen aufeinander, d. h. beim Eintrocknen bilden sich bald grosse, bald kleine Schaumkammern. Zuweilen zeigen sich runde hellblaue Flecken auf tiefblau gefärbten Kieselsäurelamellen, also runde Linsen oder Blasen von anderer Zusammensetzung als die Umgebung.

Oft erscheinen die Kieselsäurelamellen hellblau und die Ränder der Sprünge tiefblau und man sieht tiefblaue kreisförmige oder gerade Linien als Fortsetzung der Sprünge, wo diese nicht ganz ausgebildet sind, sodass durch Sprünge und blaue Linien die Kreisbogen und Contouren der Röhren und Zwischenwände vorgezeichnet sind.

Es kann kein Zweifel sein, dass sich in der eintrocknenden Kieselsäurelösung Lamellen von ölartiger (lufthaltiger?)

Kieselsäure *A* abscheiden und erstarren; dass die nun ab-  
 geschiedenen flüssigen Lamellen sich an die schon er-  
 starren normal ansetzen  
 und dass bei dem Er-  
 starren die ölartige kiesel-  
 säurereiche Lösung *A* und  
 die umgebende kieselssäure-  
 arme Lösung *B* sich ver-  
 schieden zusammenziehen.  
 Die Sprünge folgen also,  
 wie bei der Kieselsäure-  
 gallerte, die auf Queck-  
 silber eintrocknet, den in  
 der wässerigen Flüssig-  
 keit ausgeschiedenen La-  
 mellen von ölartiger Kie-  
 selsäurelösung. Die Figg.  
 93 und 94 (Photographie)  
 geben ein gutes Bild der Sprünge am Rande und im  
 Innern einer solchen Kieselsäurelamelle.

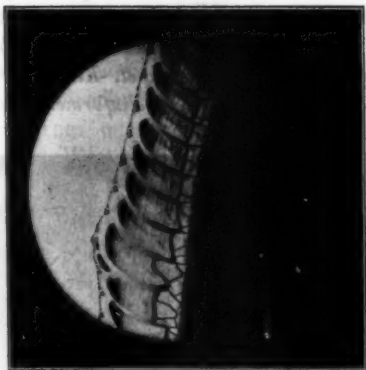


Fig. 93.

§ 69. *Kieselsäure, durch  
 Hydrolyse und Dialyse aus  
 Natriumsilicat erhalten, im  
 Uhrglas eingetrocknet.* Eine  
 Lösung von 15 g Natrium-  
 silicat in 750 g Wasser  
 wurde ohne Zusatz von  
 Salzsäure 5 Wochen lang  
 in einem Kühne'schen  
 Dialysator einem lang-  
 samen Wasserstrom aus-  
 gesetzt. Nach Eindampfen  
 und Eintrocknen in einem  
 Uhrglas blieben wenige  
 Milligramm Flocken von  
 weisslicher schaumiger

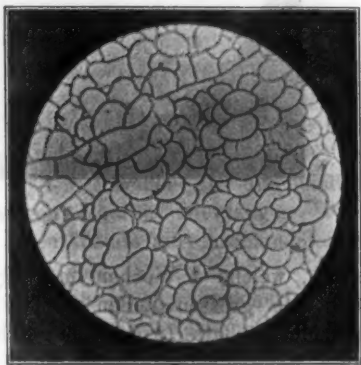


Fig. 94.

Kieselsäure und einzelne oder sternförmig angeordnete, doppelt-  
 brechende Krystalle von rhombenförmiger Gestalt zurück. Es  
 hatte sich durch Hydrolyse also nur eine sehr geringe Menge

Kieselsäure gebildet. Eine Kugel von trüber Kieselsäure von 0,6 mm Durchmesser zeigte zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das Kreuz der Sphärokrystalle und negative Doppelbrechung mit optischer Axe parallel dem Kugelradius.

§ 70. *Dicke Kieselsäureschichten zwischen Deckglas und Objectträger eingetrocknet. Kieselsäureschäume und Sphärokrystalle. Stärkekörner oder Myelinformen aus Kieselsäure. Reinste Kiesel-*

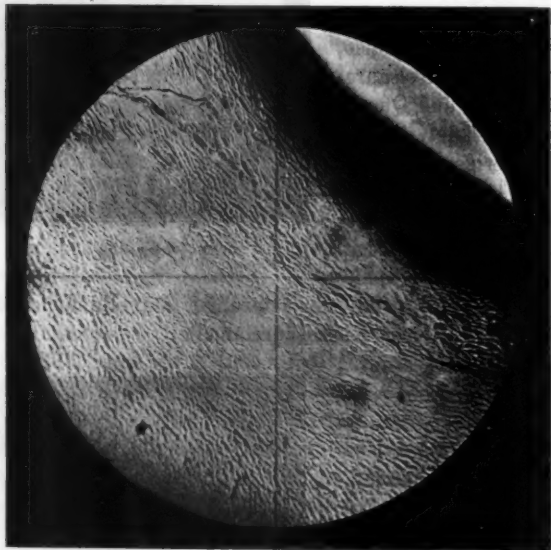


Fig. 95a.

säure, welche 4 Wochen im Dialysator gereinigt worden war und die grossen Zellen in Form der Sphärokrystalle abgeschieden hatte (§ 64), liess ich unter einem Deckglas mit zwei untergelegten Glasröhrchen von  $8 \times 1$  mm eintrocknen. Dieselbe gab eine gallertartige Masse, welche durch Risse oder Bruchflächen mit Neigungswinkeln von  $90^\circ$  in einzelne Brocken oder Fächer geteilt war. Die Brocken zeigten parallel der Bruchfläche Zonen mit grossen und kleinen offenen Schaumzellen mit zusammenhängenden Wänden normal zur Bruchfläche.

Die grössten Schaumzellen hatten 0,04 mm Länge, 0,024 mm Breite und Wände von 0,006 mm Dicke. Fig. 95 a (Photographie) lässt zwei solche Zonen mit grossen Schaumzellen und den Verlauf der Wände gut erkennen. Fig. 95 b (Photographie) zeigt einen ganzen Brocken von 0,75 mm Länge mit grossen und kleinen Schaumzellen und einen kreisförmigen Sprung an der Stelle des Kernes oder der Schliere, die bei grösserem Wassergehalt der Schaummasse vorhanden waren. Man erkennt deutlich die Schraubengänge der umeinander gewundenen Röhren, die im Innern der Kieselsäurelösung sich abgeschieden haben.



Fig. 95 b.

Die Brocken zeigten zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von  $\lambda$  positive Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Bruchfläche, die normal zur Längsrichtung der offenen Schaumzellen steht. Die Doppelbrechung kann in einem Brocken in der Mitte verschwinden, und nach beiden Seiten zunehmen.

In anderen Brocken, die mehrere Wochen eingetrocknet waren, lagen grosse Schaumzellen von  $0,08 \times 0,02$  mm mit 0,002 mm dicken doppeltbrechenden Wänden neben der Bruchfläche. 0,4 mm davon entfernt waren die Dimensionen der Schaumzellen halb so gross.

Die Wände der Schaumzellen scheinen aus umeinander geschlungenen schraubenförmigen Röhren mit langen Windungen entstanden zu sein, deren Wände an einzelnen Stellen zusammengefloßen sind (vgl. Fig. 6, § 9).<sup>1)</sup>

Aus Wasser mit Methylenblau ( $1/10000$ ) speicherten die dicken Wände der offenen Schaumzellen weniger Farbstoff, als die übrige Kieselsäuremasse, und dieselben erschienen weiss auf hellblauem Grunde. Die dünneren Stellen am Rande der

1) Aehnliche Zellen aus verzweigten und schraubenförmigen Röhren hat W. Biedermann (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. 36. p. 82 und Taf. 3. Figg. 19 und 20. 1901) beschrieben in den Kalkschichten am Rande von Molluskenschalen.



Brocken speicherten den Farbstoff stärker als die dickeren Teile; der Rand stärker als die Mitte, sodass die Brocken eine dunkelblaue Zone am Rande zeigen und in der Mitte schwach gefärbt erscheinen.

Da reine und natriumhaltige 3 proc. Kieselsäurelösung bei Zusatz von Methylenblauwasser sofort coaguliert, so wird auch das Methylenblau am Rande der Brocken die engen Stellen der Zellen verstopft und dadurch das weitere Eindringen des Farbstoffs verhindert haben. Natriumhaltige 3 proc. Kieselsäurelösung coagulirte schon mit Methylenblauwasser von  $\frac{1}{50000}$ .

Beim Eintrocknen der Kieselsäurelösung scheidet sich kieselsäurereiche Lösung *A* aus und bildet Schaumwände, die bei weiterem Eintrocknen sich weniger stark zusammenziehen, als die im Innern gelegenen wasserreicheren Massen und dadurch von diesen getrennt werden. Diese Trennungs- oder Bruchflächen entsprechen also den Rissen der dünnen, auf Glasplatten eingetrockneten Kieselsäurelamellen (§ 67). Bei noch stärkerem Wasserverlust scheiden sich in den einzelnen von Bruchflächen begrenzten Brocken neue Schaumwände von sehr klebriger öltartiger Kieselsäurelösung *A* aus, in kurzen Zwischenräumen oder Zonen parallel zu den Begrenzungsflächen der Brocken. Diese neuen Schaumwände haben je nach dem Kieselsäuregehalt verschiedene Oberflächenspannung, an der Grenze mit der umgebenden kieselsäurearmen Lösung *B*, sind also ungleichwertig, teilweise unter spitzen Randwinkeln gegeneinander geneigt und erstarren, ehe sie ihre durch die Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage erreicht haben.

Die Schaumwände schneiden sich unter rechten Winkeln, sobald neue Schaumwände aus öltartiger Flüssigkeit sich an ältere, schon erstarrte Schaumwände angesetzt haben.

Die Schaumwände der offenen Schaumzellen treffen die Bruchflächen der früher entstandenen festgewordenen Schaumwände normal. Sie scheiden sich weiter im Innern der Brocken bei allmählichem Wasserverlust periodisch und parallel einer alten Bruchfläche ab.

Man hat also wie bei den grossen Linsen von der Form der Sphärokrystalle (§ 64) oder den Schaumwänden bei der



Einwirkung von Alkohol auf wässrige Kupfersulfatlösung (§ 49, Fig. 70) eine Bildung von Schaumwänden in Richtungen normal und parallel zur Oberfläche.

Ich halte es für möglich, dass die ersten Schaumwände an den Stellen der späteren Brockenoberfläche aus alkalihaltiger öltartiger Kieselsäurelösung, die später gebildeten Wände der offenen Schaumzellen aus lufthaltiger öltartiger Kieselsäurelösung entstanden sind.

Kugelförmige Sphärokrystalle habe ich aus dieser reinsten Kieselsäurelösung beim Eintrocknen unter einem Deckglas nicht erhalten, wohl aber mit Kieselsäurelösung, die weniger lange dialysirt worden war oder der ich absichtlich Alkalisilicat zugesetzt hatte. Sphärokrystalle und offene Schaumzellen waren im allgemeinen um so kleiner, je alkalireicher die benutzte wässrige Kieselsäurelösung war.

*Kieselsäurelösung mit Spuren von Alkali.* Kieselsäurelösung, welche eine Woche lang im Dialysator gereinigt worden war und dann lange Zeit in einer Glasflasche gestanden hatte, enthielt wahrscheinlich mehr Alkali, als die eben besprochene reinste Kieselsäure.

Lässt man eine 1 mm dicke Schicht von 3 proc. wässriger Lösung dieser weniger reinen Kieselsäure unter einem Deckglas mit zwei untergelegten Glasröhrchen auf einem Objectträger langsam eintrocknen, so bleiben am Rande milchig trübe oder durchsichtige zähflüssige Kugeln von 0,07 bis 0,03 mm Durchmesser oder längliche elliptische oder cylindrische Massen von  $0,12 \times 0,8$  mm mit abgerundeten Enden zurück, welche wie Stärkekörnchen aussehen, eine Schichtenbildung wie diese zeigen und zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das Kreuz der Sphärokrystalle geben. Während aber die Stärkekörnchen mit einer Krystallplatte Polarisationsfarben geben, die positiver Doppelbrechung entsprechen mit optischer Axe parallel der Oberflächennormalen, geben Kugeln und Körnchen aus Kieselsäure bald positive, bald negative Doppelbrechung. Erstere häufiger als letztere.

Fig. 97 (Photographie) zeigt am Rande der eingetrockneten Schicht einen grossen Sphärokrystall aus Kieselsäure von 0,09 mm zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen nebst einem kleineren, und einzelne öltartige Linsen. Fig. 98 (Photographie)

grössere und kleinere positive Sphärokrystalle aus Kieselsäure mit einer Gipsplatte von  $\lambda$  zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen. An einer anderen Stelle unter demselben Deckglas lagen negative Sphärokrystalle von Kieselsäure mit dunklem Kreuz und drei dunklen Ringen (Sphärokrystall 2. a. d. § 42). Kugeln mit beiden Arten von Doppelbrechung können nebeneinander an derselben Stelle der erstarrten Kieselsäurelamelle liegen. Die Kugeln oder Stärkekörner von Kieselsäure haben grössere Lichtbrechung als die Umgebung und bilden sich sowohl bei Sonnenlicht oder Tageslicht, als im Dunkeln unter einer Blechkappe.

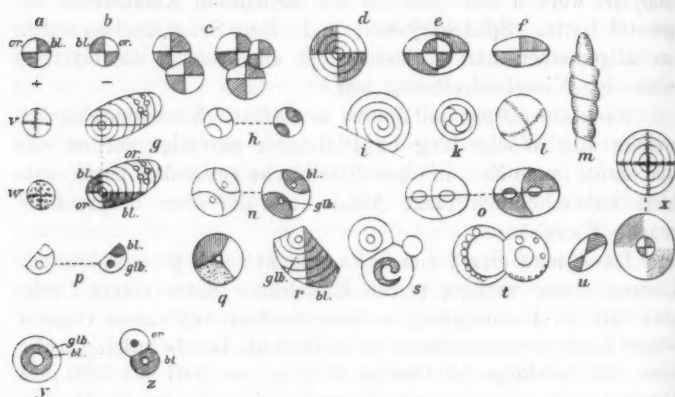


Fig. 96.

Ohne Nicol'sche Prismen ist an den Kieselsäurekugeln oder Körnchen bei geeigneter Beleuchtung eine ähnliche Schichtenbildung zu erkennen, wie bei den Körnchen von Kartoffelstärke. Oft bemerkt man aber auch im Innern der Kugeln kleinere Kugeln, aneinander hängende Blasen und Schaumwände, die bei weiterem Eintrocknen stärker und zahlreicher hervortreten.

Fig. 96 zeigt verschiedene Arten Kieselsäurekörner zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen, teils einzeln, teils zusammenhängend und durch unsichtbare Scheidewände voneinander getrennt, runde Kugeln mit drei radialen Scheidewänden, die unter  $120^\circ$  gegeneinander geneigt sind, mit einer tetraeder-

förmigen Blase in der Mitte (Fig. 96, *q*); Kieselsäurekörner von kugelig, elliptischer und schraubenförmiger Gestalt mit verschieden starker Doppelbrechung (Fig. 96, *g, i, m*).

Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigten die Kugeln ausser dem dunkeln Kreuz zuweilen noch dunkle Interferenzstreifen in Form von concentrischen Kreisen oder Spiralen (Fig. 96, *d, y*). Bei den länglichen Körnern hatten die Streifen die Form von parallelen Kreisbogen (Fig. 96, *g*). Diese dunklen Kreise wurden schärfer, wenn das Mikroskop gehoben wurde,

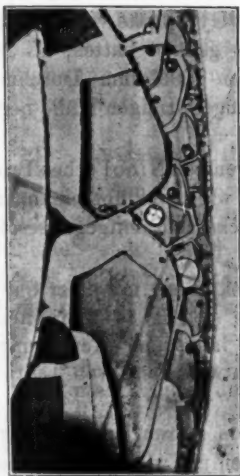


Fig. 97.



Fig. 98.

waren also eine Beugungserscheinung. Oft scheinen im Innern der Kugeln oder Körner ringförmige Schläuche oder Abteilungen mit abwechselnd grösserer oder kleinerer Doppelbrechung zu liegen. Zuweilen waren mehrere aneinander hängende Kugeln durch ebene oder kugelförmige unsichtbare Scheidewände getrennt, wie aneinander hängende Seifenblasen mit Randwinkeln von  $120^\circ$  und  $90^\circ$  (Fig. 96, *c, t*). Bei sehr starken Vergrösserungen konnte man in der Oberfläche oder im Innern der Kugeln, die zwischen Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärokrystalle zeigten, noch

viele kreisförmige Blasen oder zusammenhängende Schaumwände erkennen (Sphärokrystalle 2. a, d, § 42).

Manchmal zeigten die Kugeln auch das dunkle Kreuz und bei Drehung um  $45^\circ$  zwei dunkle Kreise mit zwei dunklen Hyperbeln, ähnlich den Interferenzstreifen optisch zweiaxiger Krystalle (Fig. 96, h). Mit einer Gypsplatte von  $\lambda$  zeigten die aneinander grenzenden Quadranten erhöhte oder erniedrigte Polarisationsfarbe und im Azimut  $45^\circ$  erschienen die kleinen Kreise gelb, die angrenzenden Quadranten blau (Fig. 96, n).

Ich habe auch Kugeln mit einem Kreuz der Sphärokrystalle gefunden, welche mit einer Gypsplatte von  $\lambda$  combinirt im Centrum die Quadranten anders gefärbt hatten, als in der Peripherie. Eine kleine Kugel von 0,025 mm Durchmesser zeigte im Centrum positive, in der kugelförmigen Hülle negative Doppelbrechung (Fig. 96, e, x).

Eine Kugel zeigte zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen deutlich die Airy'schen Spiralen, wie zwei übereinander gelegte Quarzplatten von gleicher Dicke und entgegengesetztem Drehungsvermögen (Fig. 96, k).

Brachte ich zu den Kieselsäurekörnern mit einer Capillarpipette wenig Wasser, so lösten sie sich in 1—2 Minuten auf unter Bildung von Schlieren mit langsamer Aenderung der Doppelbrechung ohne dass eine Entwicklung von Luftblasen zu bemerken war.

Nach Verdunstung des Wassers waren anders geformte, doppeltbrechende Kieselsäurekörnchen und viele einzelne nebeneinander liegende doppeltbrechende Kieselsäurekugeln entstanden von 0,004 mm Durchmesser oder kleiner, mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung. Dieselben zeigten theils das Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärokrystalle, theils an allen Stellen die gleiche Polarisationsfarbe. Kugeln mit schwacher Doppelbrechung lösten sich schneller in Wasser, als Kugeln mit starker Doppelbrechung.

Oft lagen auch die doppeltbrechenden Körnchen oder Kugeln nebeneinander in einer klaren klebrigen Flüssigkeit, die nach 12 Stunden noch nicht eingetrocknet war.

Hebt man das Deckglas mit den daran hängenden Kieselsäurekörnchen auf einen reinen Objectträger und schiebt diesen

gleichzeitig mit einer Gypsplatte von  $\lambda$  zwischen gekrenzte Nicol'sche Prismen, so sieht man nach einigen Minuten den Inhalt der Kugeln durch die Erschütterung oder die Berührung mit dem Objectträger langsam in doppeltbrechende Krystalle mit anderen Polarisationsfarben übergehen. Dabei verschwinden die glatten Oberflächen der Kugeln, und während des Krystallisirens treten im Innern der grossen Kugeln neue kleinere Kugeln von 0,0001 mm oder grössere Blasen und zusammenhängende Schaumwände auf.

In den zuerst eingetrockneten Teilen treten die Kieselsäurekörnchen am zahlreichsten auf. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass kleine Mengen fremder und schwerer löslicher Substanz die Bildung der Kieselsäurekörnchen begünstigen oder bedingen.

#### Natriumhaltige Kieselsäurelösung.

Wurde zu einer 3 proc. Kieselsäurelösung 0,6 Proc. Natriumsilicat zugesetzt, sodass der Zusatz  $\frac{1}{5}$  der Kieselsäure betrug, so schieden sich in der That beim Eintrocknen unter dem Deckglas die stärkekorähnlichen Kugeln und Körnchen viel reichlicher ab, wie vorher. Dieselben waren aber kleiner, zeigten Doppelbrechung, aber seltener das Kreuz der Sphärokrystalle als bei reiner Kieselsäurelösung.

Liess man Tropfen derselben natriumsilicathaltigen Kieselsäure auf einem Objectträger in einer dünnen Schicht ohne Deckglas eintrocknen, so zeigten sich am Rande des eingetrockneten Tropfens die oben (§ 67) beschriebenen Kugeln und Linsen von grösserer Lichtbrechung ebenfalls zahlreicher, als bei reiner Kieselsäurelösung. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen erschienen sie häufig doppeltbrechend, zeigten in einzelnen Fällen wohl auch das Kreuz der Sphärokrystalle und mit einer Gypsplatte die benachbarten Quadranten in erhöhter oder erniedrigter Polarisationsfarbe. Meist erschien aber die ganze Kreisfläche gleichmässig oder ungleichmässig gefärbt.

Die in freier Luft oder unter dem Deckglas eingetrockneten Lamellen von natriumhaltiger Kieselsäure werden durch Risse oder feine Sprünge, die sich meist normal schneiden, in einzelne Abteilungen oder Fächer oder in einzelne Brocken ge-

teilt. Die Mitte eines solchen Faches (Fig. 99) zeigt häufig als Kern eine kreis- oder ringförmige 0,005 mm breite Stelle mit anderer Lichtbrechung als die Umgebung, welche als helle



Fig. 99.

Schliere sich abhebt und zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen noch besser hervorzutreten pflegt. Oft ist dieselbe von Newton'schen Ringen umsäumt. Bei weiterem Eintrocknen tritt an Stelle dieses Kernes oder Ringes ein ringförmiger oder spiralförmiger Riss auf, dessen Entstehung, wie die der anderen Sprünge, durch heterogene Substanz von anderer Contraction, als die Umgebung, eingeleitet wird.

Bei starker Vergrösserung erkennt man in diesen Rissen häufig kleine Schraubenflächen mit drei und mehr Windungen. Wir werden ähnliche ringförmige oder schraubenförmige Risse später bei Eisenoxydhydrat (§ 73, Fig. 103) und bei Eiweiss wiederfinden.

Bei Zusatz von Wasser entwickelt sich aus dem Kern dieser Brocken eine grössere Menge Luftblasen, als aus den benachbarten Teilen eines Faches oder Brockens, wo sie auch ganz fehlen können. Man kann daraus schliessen, dass der Kern aus ölartiger, lufthaltiger Lösung von Kieselsäure in Wasser besteht.

Methylenblau und Bismarckbraun werden aus ihren wässrigen Lösungen weniger gespeichert im Innern, als am Rande der Brocken. Mit Methylenblau erscheint der Rand blau, das Innere weiss oder blaugrau. Letztere Farbe verschwindet bei Zusatz von Wasser.

Neben den Kernen zeigen die Brocken oft dickwandige Schaummassen mit ungleichwertigen weissen Schaumwänden, die aus umeinander gewundenen cylindrischen Fäden entstanden zu sein scheinen und ungeschlossene Zellen einschliessen (ähnlich wie in Fig. 95, *a*, *b* bei reinster Kieselsäure).

Die Stellen mit grossen ungeschlossenen Zellen speichern das Methylenblau schneller, erscheinen oft in einigen Minuten blau, während die Stellen mit kleinen ungeschlossenen Schaumzellen sich erst nach Stunden blau färben und der Rand des Brockens dann blau, die Mitte hell blaugrün oder ganz ungefärbt erscheinen kann.

Bei dem Eintrocknen vermindern einzelne dickflüssige Schaumwände, vielleicht unter Aufnahme von Luft ihre Oberflächenspannung und verschwinden allmählich. Dabei werden die Schaumwände ungleichwertig, ihre Neigungswinkel sind nicht mehr  $120^\circ$  und einzelne Schaumzellen treten miteinander in Verbindung. Eine ähnliche Erscheinung habe ich bei dickflüssigem Leim beobachtet.

In den auf Glasplatten eingetrockneten dünnen Lamellen von natriumhaltiger Kieselsäure erscheinen die Risse und die eingestreuten doppeltbrechenden Linsen oder Körnchen in einzelnen Zonen parallel der Peripherie besonders häufig. Ich habe bis zu 10 solcher Zonen zählen können.

Methylenblau und Bismarckbraun werden in einzelnen Zonen besonders stark absorbiert, wie auch die kleinen ölartigen Kugeln oder doppeltbrechenden Krystalle und die erwähnten dicken Schaumzellen oder undurchsichtigen Teile mit vielen kleinen unsichtbaren Kugeln von anderer Lichtbrechung als die Umgebung in einzelnen Zonen besonders reichlich auftreten, sich also beim Eintrocknen in kürzeren Zwischenräumen periodisch abscheiden.

Bei Zusatz von 0,6 Proc. Kaliumsilicat zu der 3 proc. Kieselsäurelösung erschienen ebenfalls die doppeltbrechenden Kugeln zahlreicher durch die ganze Lamelle verteilt, als bei reiner Kieselsäure. Aber die Kugeln waren viel kleiner als bei reiner oder natriumhaltiger Kieselsäure.

#### Kaliumhaltige Kieselsäurelösung.

Beim Eintrocknen der 3 proc. Kieselsäurelösung mit 0,6 Proc. Kaliumsilicat ( $K_2O + 2,883 SiO_2$ ) in 1 mm dicker Schicht unter einem Deckglas schieden sich am Rande zahlreiche Kieselsäurekörnchen wie Stärkekörner aus, von 0,005 bis 0,008 mm Durchmesser mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung, die das Kreuz der Sphärokrystalle und Doppelbrechung zeigten. Fig. 100 a u. 100 b (Photographien) zeigen die periodische Abscheidung von Blasen, Kugeln und Schaumzellen in drei Zonen, (Fig. 100 a) bei gewöhnlicher Beleuchtung und (Fig. 100 b) zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen und mit einer Gypsplatte von  $\lambda$ . Bei weiterem Eintrocknen treten im Innern der Kieselsäurelamellen, die durch Risse in einzelne Fächer oder Brocken zer-



fallen, die kreisförmigen Schlieren oder Kerne und zahlreiche kleine Kugeln von 0,0024 mm Durchmesser auf, die nur in seltenen Fällen das Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärökrystalle zeigen und, mit einer Gypsplatte von  $\lambda$  combinirt, gewöhnlich über die ganze Fläche gleichmässig gefärbt erscheinen.



Fig. 100 a.



Fig. 100 b.

In den zuletzt an einer Seite des Deckglases erstarrten Brocken waren im Innern dieselben kleinen doppelbrechenden Kugeln verteilt. An der oberen und unteren Fläche des Brockens, die sich von Deckglas und Objectträger gelöst hatten, waren mehrere nebeneinander liegende Zonen parallel der Peripherie des Deckglases sichtbar, in denen zahlreiche doppelbrechende Kugeln und kugelförmige Blasen von 0,012 bis



0,018 mm Durchmesser, oder aneinanderhängende Schaumblasen von ähnlichen Dimensionen verteilt lagen. Diese Kugeln zeigten teils das Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärokrystalle mit positiver oder negativer Doppelbrechung; teils mit einer Gypsplatte combinirt einen oder mehrere concentrische blaue Ringe auf einer gelben Kreisfläche. Daneben lagen Blasen mit drei verschieden gefärbten Sektoren gleicher Grösse und einer kleinen tetraederförmigen Blase in der Mitte, zwei bis drei oder mehr aneinander hängende Blasen mit verschieden gefärbten Flächen, durch unsichtbare Scheidewände voneinander getrennt, mit kleinen anders gefärbten Kugeln im Innern.

Die ganze Masse des Kieselsäurebrockens besass negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Peripherie des Deckglases.

Unter und an der Oberfläche des Brockens waren bei passender Einstellung des Mikroskopes zahlreiche Schaumwände von 0,001 mm Dicke zu erkennen, die Schaumzellen von 0,01 mm Durchmesser einschlossen, sich unter Winkeln von  $120^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  oder noch kleinerem Winkel schnitten und also aus öartiger Flüssigkeit von sehr verschiedener Oberflächenspannung entstanden wären.

Ein Zusatz von  $\frac{1}{50000}$  Methylenblau zu der 3 proc. Kieselsäurelösung mit 0,6 Proc. Natriumsilicat brachte die Flüssigkeit zum Gerinnen.

Bei einem geringeren Gehalt an Natrium- oder Kaliumsilicat blieb die Lösung auch nach Zusatz des Farbstoffs flüssig und zeigte beim Eintrocknen in 1 mm dicken Schichten unter Deckglas, wie die farbstofffreie Lösung, die Bildung von stärkekorähnlichen Kieselsäurekörnern am Rande des Deckglases, von vielen kleinen doppeltbrechenden Kugeln im Innern, von aufeinanderfolgenden Zonen mit doppeltbrechenden Kugeln, Blasen und Schaummassen an der Oberfläche der zuletzt erstarrten Brocken, und von über- und aneinander gereihten Schaumkammern mit 0,001 mm dicken Wänden in der Nähe der Oberfläche dieser Brocken. Die Stärkekörner aus Kieselsäure erschienen gar nicht gefärbt, die 0,001 mm dicken Schaumwände hell oder wenig gefärbt auf blau gefärbtem Grunde.

Beim Eintrocknen der natrium- oder kaliumhaltigen wässrigen Kieselsäurelösung scheidet sich also die öartige Flüssig-

keit, welche die Kugeln, Blasen und Schaumwände bildet, reichlicher ab, als bei reiner Kieselsäure, aber auch wie bei dieser in kurzen aufeinanderfolgenden Zwischenräumen oder periodisch. Nicht bloss die Flüssigkeit der Kugeln und Blasen, sondern auch die Schaummassen mit verhältnismässig dicken Wänden haben das Bestreben Kugelform anzunehmen unter dem Einfluss der Oberflächenspannung ihrer Grenzfläche mit der umgebenden wässerigen Kieselsäurelösung, wie wir ein ähnliches Verhalten bei Schaumwänden von klebrigem öltartigen Leimtannat auch beobachten und noch leichter verfolgen können.

Die Schaumwände stehen normal zur Kugeloberfläche und erzeugen durch ihre Spannung die Doppelbrechung mit optischer Axe parallel der Oberflächennormalen.

Analog zeigte unter einem Deckglas eingetrocknete (gelatinirte) Kieselsäure in der Nähe einer eingeschlossenen Luftblase das Kreuz der Sphärokrystalle.

Sowohl Natrium- als Kaliumsilicat begünstigen hiernach die periodische Abscheidung von öltartiger Flüssigkeit aus wässriger Kieselsäurelösung, welche die Bildung der gallertartigen Kieselsäurekörner (Stärkeköerner), Kugeln, Blasen und Schaummassen mit positiver und negativer optischer Doppelbrechung von verschiedener Stärke bedingt.

Ob Luft mit Kieselsäure allein, ohne jede Spur Alkali, solche öltartige Flüssigkeit bilden kann, könnte zweifelhaft erscheinen, da mit Dialyse vielleicht niemals die letzten Spuren Na oder K aus der Kieselsäurelösung entfernt werden können. Die winzigen Krystalle, welche ich am Rande der auf Glas eingetrockneten reinsten Kieselsäure fand, hat Hr. Prof. Salomon auf meine Bitte untersucht und darin in einem Falle Kali krystallographisch nachweisen können. Nach den grossen Mengen Luft, die halberstarrte Kieselsäure bei Zusatz von Wasser abgibt und bei einer kritischen Vergleichung aller mir bekannten Thatsachen muss der Luft bei der Bildung der öltartigen Flüssigkeit ein wesentlicher Einfluss zugeschrieben werden. Aber trotz dieses wesentlichen Einflusses von Alkalien und Luft wird man annehmen müssen, dass auch eine wässrige Lösung von reiner Kieselsäure stets zwei Flüssigkeiten enthält, eine öltartige kieselsäurereiche und eine wässrige kieselsäurearme Flüssigkeit, an deren Grenze eine merkliche Oberflächen-

spannung herrscht. Denn ohne diese Annahme würde eine colloidale oder Pseudolösung von Kieselsäure sich von einer gewöhnlichen wässerigen Lösung nicht unterscheiden.

Setzt man dieselbe Menge *Methylenblau* zu reiner oder zu alkalihaltiger Kieselsäurelösung, so wird in letzterer der Farbstoff vom Lichte schneller zerstört, als in ersterer. Da aber auch bei frisch gefärbten Kieselsäurelösungen die stärkekorntähnlichen Kugeln und die dicken Schaumwände der blauen Gallerte oder Schaummassen farblos oder schwach gefärbt erscheinen, so muss man annehmen, dass der Farbstoff von der ölartigen kieselssäurereichen Lösung weniger aufgespeichert wird, als von der kieselssäurearmen wässerigen Lösung. Schaummassen mit erstarrten und gebrochenen Wänden oder offenen Schaumzellen würden dann mehr Farbstoff aufnehmen und stärker gefärbt erscheinen, als Schaummassen mit geschlossenen Schaumzellen oder flüssigen Schaumwänden, welche die Aufnahme des blauen Farbstoffs verhindern oder verzögern. Damit wäre die auffallende Thatsache erklärt, dass aus methylenblauhaltiger Kieselsäurelösung Kieselsäurelamellen mit ganz verschiedener Färbung sich ausscheiden können.

Aus einer wässerigen Lösung von 3 Proc. reiner Kieselsäure mit  $\frac{1}{50000}$  Methylenblau, die in 1 mm dicker Schicht unter einem Deckglas eintrocknete, bildeten sich an der Grenze mit Luft normal zur Deckglaskante schöne Längsrippen in gleichen Abständen voneinander aus. Zwischen den Längsrippen entstanden gleichzeitig kurze Querrippen, die bald die linke, bald die rechte Längsrippe berührten und die in Berührung mit Luft erstarrte Kieselsäurelamelle in regelmässige Felder oder Fächer teilte, die in der Mitte einen Knopf oder eine Erhöhung zeigten. Diese Felder oder Fächer entsprechen den im Innern der Flüssigkeit abgeschiedenen Schaumzellen und da ich sie niemals bei ungefärbter Kieselsäure beobachtet habe, so muss der Farbstoff einen wesentlichen Einfluss auf ihre Bildung und Form haben.

§ 71. *Wässerige Lösung von Natrium- oder Kaliumsilicat auf Glasplatten eingetrocknet.* Ein Tropfen der 5,5 proc. wässerigen Lösung von Natriumsilicat (§ 63) wurde mit einem abgerundeten Glasstab auf einen Objectträger gesetzt. Nach Verdunsten des Wassers zeigte der erstarrte Tropfen zwischen

einer klaren Randzone ohne Sprünge und einer klaren Mitte mit einzelnen doppeltbrechenden Nadeln unzählige Sphärökrystalle oder Schaumzellen von 0,15—0,3 mm Durchmesser, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen ein schwarzes Kreuz und mit einer Gypsplatte von  $\lambda$  negative Doppelbrechung, zuweilen auch indifferente Doppelbrechung zeigten. Die Schaumzellen waren durch 0,05 mm dicke Wände voneinander getrennt, die wieder kleine Schaumzellen im Innern enthielten. Bei starker Vergrößerung zeigten die nebeneinander liegenden Sphärökrystalle und aneinander grenzenden Schaumkammern radiale Röhren mit Anschwellungen und Einschnürungen, doppeltbrechende Wände mit radial gestelltem Hauptschnitt oder radial gestellte Aeste von doppeltbrechenden Massen

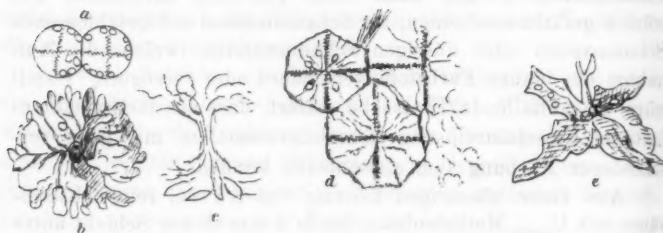


Fig. 101.

mit runden Kuppen am Ende, ähnlich den Aesten der Metallsalzvegetationen (§§ 25—29) (Fig. 101). Ein Teil der radialen Röhren erschien in einzelne Blasen zerfallen oder zeigte längliche Schraubenwindungen, wie die eingetrockneten Kieselsäurebrocken (§ 70, Fig. 95, *a b*). An einzelnen Stellen lagen grosse Sphärökrystalle mit doppeltbrechenden Massen in breiten radialen Fächern verteilt und orientirt krystallisiert (Fig. 101, *e*), die aus radial gestellten Röhren entstanden waren, mit Anschwellungen, wie sie aus wässriger Kupfersulfatlösung nach Zusatz von Alkohol sich bilden oder bei Ammoniummagnesiumphosphat auftreten (Fig. 72, § 49).

Ein Tropfen 3 proc. Lösung von Natriumsilicat gab nach dem Eintrocknen eine Linse von 8 mm Durchmesser mit klarer Randzone ohne Sprünge von 0,3 mm Breite, auf welche eine 0,1 mm breite Zone kleiner Linsen von 0,03 mm und eine

2 mm breite Zone mit grossen runden Sphärokrystallen oder Schaumkammern von 0,2—0,4 mm folgte, die durch 0,004 mm dicke Schaumwände mit hohlen Blasen im Innern getrennt waren. Die Schaumwände hatten Randwinkel von  $120^\circ$ , selten  $90^\circ$ , auch wohl spitze Randwinkel. Die Sphärokrystalle zeigten zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz und negative Doppelbrechung, bei starker Vergrösserung radiale Röhren oder Aeste mit Anschwellungen, runden Kuppen und doppeltbrechenden Wänden, die aus öltartiger Flüssigkeit entstanden waren. In den grösseren Sphärokrystallen waren wieder viele kleinere runde Sphärokrystalle mit dunklem Kreuz und negativer Doppelbrechung verteilt.

Die Mitte der Linse enthielt viele kleinere Linsen und Schaumkammern mit doppeltbrechenden Massen.

Tropfen von 10 proc. oder 3 proc. Lösung von Kaliumsilicat zeigten nach dem Eintrocknen auf einem Objectträger ebenfalls doppeltbrechende Massen in zwei oder drei Zonen parallel der Peripherie und umgeben von einer klaren Zone einfach brechender Substanz. Aber es traten keine Sphärokrystalle auf mit radial angeordneten Röhren und doppeltbrechenden Wänden, sondern kugel- oder kolbenförmige Blasen oder zusammenhängende Schaumzellen, jede einzelne mit gleich orientirten doppeltbrechenden Krystallmassen gefüllt. Oft lassen diese doppeltbrechenden Massen noch die Gestalt der öltartigen Flüssigkeit erkennen, aus der sie entstanden sind. Aber häufig bilden sich auch nebeneinander liegende doppeltbrechende rhombische Krystallformen.

Die Lösungen von Natrium- oder Kaliumsilicat sind wohl als eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  in wässriger Kieselsäure aufzufassen, welche bei Wasserabgabe sich scheidet in eine alkalireiche und eine alkaliarme Lösung mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze.

§ 72. *Kieselsäure bei  $100^\circ$  getrocknet und gegläht.* 10 proc. Kieselsäurelösung in einem Platindeckel bei  $100^\circ$  getrocknet bildete eine dünne runde Lamelle mit aufgebogenem und einwärts gekrümmtem Rande, die sich vom Platin abgelöst hatte. Normal zum Rande liefen viele Sprünge (Fig. 102, c), welche radiale Streifen von 0,12—0,18 mm Breite begrenzten. Die Streifen zeigten hart am Rande positive, in der Mitte dagegen

negative Doppelbrechung, mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung. Die Doppelbrechung trat besonders an den dickeren Stellen der radialen Streifen hervor. Die radialen Streifen zeigten eine Streifung normal zum Radius oder Zonen wechselnder Lichtbrechung parallel der Peripherie der Lamelle, entsprechend einer periodischen Gerinnung der Kieselsäure. Diese Streifung parallel der Peripherie trat bei Hebung des Mikroskopes noch stärker hervor, war also eine Beugungserscheinung. Ausserdem liefen auch Sprünge quer oder parallel zur Peripherie der Lamelle. An den Sprüngen, die oft langgestreckte Schraubenflächen waren, zeigten sich langgestreckte gewundene Zellen, wie in Fig. 95, *a, b*, von 0,001 mm Durchmesser mit dünnen Wänden. Die Sprünge trafen sich unter Winkeln von  $90^\circ$ , seltener unter  $45^\circ$ .

Am Rande der radialen Streifen, in Zonen parallel der Peripherie verteilt, lagen runde Linsen von 0,01—0,001 mm Durchmesser ohne Doppelbrechung, aber von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung (Fig. 102, *a*).



Fig. 102.

Beim Glühen in einer Alkoholflamme sinterten die schmalen Streifen zusammen, besonders an den

linsenreichen Stellen, die nach dem oben (§ 70) Gesagten wahrscheinlich alkalihaltig waren. Es waren dabei neue Blasen und aneinander hängende Schaumwände entstanden, und die Doppelbrechung teils ungeändert, teils verschwunden.

Aus Methylenblauwasser speicherte die Lamelle von geglühter Kieselsäure den Farbstoff verschieden stark. In dem tiefblau gefärbten Streifen traten am Rande — den oben erwähnten Linsen entsprechend — hellere runde Flecke auf (Fig. 102, *b*), in denen wieder hellere und dunklere runde Stellen oder concentrische Ringe mit verschiedener Färbung verteilt lagen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

(Eingegangen 11. August 1902.)

**5. Die Wärmeausdehnung  
des Quarzes in Richtung der Hauptaxe;  
von Karl Scheel.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Wärmeausdehnung des Quarzes parallel seiner Hauptaxe ist zuerst von Fizeau<sup>1)</sup>, später in einer umfangreichen Arbeit nach der von Fizeau angegebenen Methode von Benoit<sup>2)</sup> ermittelt worden. Die Resultate beider stimmen verhältnismässig gut überein. Der vielleicht nicht unbeträchtliche Teil der Differenz, welcher davon herrührt, dass Benoit seine Beobachtungen auf das Gasthermometer bezog, während Fizeau seine Thermometer an ein von Regnault geprüftes Normalthermometer anschloss, lässt sich leider nicht mit Sicherheit feststellen.

Dagegen weicht eine dritte Bestimmung der Quarzausdehnung, über welche Reimerdes<sup>3)</sup> berichtet, von den beiden vorher genannten erheblich ab. Die Ausdehnung ergibt sich durchweg kleiner als bei Fizeau und Benoit.

Die in der Reichsanstalt beabsichtigte Benutzung des Bergkrystalles als Normal für Ausdehnungsbestimmungen nach der Fizeau'schen Interferenzmethode forderte demnach eine Neubestimmung der Quarzausdehnung, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

**Versuchsanordnung.**

**a) Der Interferenzapparat.**

Der modificirte Interferenzapparat ist bereits von Reimerdes benutzt und in seiner oben citirten Dissertation be-

1) Fizeau, Compt. rend. 62. p. 1101 u. 1133. 1866; Pogg. Ann. 128. p. 564. 1866.

2) J. René Benoit, Trav. et Mém. du Bureau international des Poids et Mesures 6. p. 1. 1888.

3) E. Reimerdes, Inaug.-Diss. 38 pp. Jena 1896.



schrieben worden. Er besteht (Fig. 1) aus dem senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzring *R*, welcher bei den vorliegenden Versuchen eine Höhe von 14,6 mm (bei Reimerdes 10 mm) hatte, einer Grundplatte *G* und einer Deckplatte *D*, beide ebenfalls aus Quarz. Der Quarzring, welcher in Fig. 2 besonders gezeichnet ist, war in der Zeiss'schen Werkstätte in der Weise hergestellt, dass zunächst ein Vollcylinder senkrecht zur Axe mit ebenen Flächen versehen und dann erst ein Kern ausgebohrt wurde. Der obere und untere Rand des Hohlzylinders wurden dann noch in der in der Figur wiedergegebenen Weise ausgearbeitet, sodass nur beiderseits drei

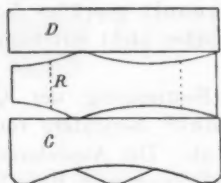


Fig. 1.

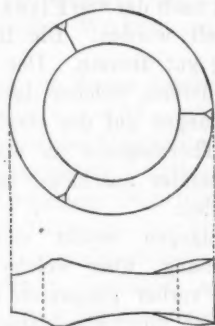


Fig. 2.

symmetrisch angeordnete Auflageflächen übrig blieben, welchen die Form kleiner Dreiecke gegeben ist. Da diese Auflageflächen den ursprünglichen Schliefflächen des Vollzylinders angehören, so gewinnt man aus der optischen Untersuchung des Kernes zugleich ein Urteil darüber, wie weit der Schliff des Quarzringes thatsächlich senkrecht zur Axe erfolgt ist. Eine von Hrn. O. Schönrock ausgeführte Messung ergab als Axenfehler des Kernes 34'. Aus dieser Abweichung entsteht nur ein weit innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegender Fehler, sodass man die für die Ausdehnung des Quarzringes gewonnenen Beobachtungsergebnisse als für Quarz in Richtung der Hauptaxe gültig anzusehen hat.

Der äussere und innere Durchmesser des Quarzringes betragen rund 46 bez. 30 mm.



Die kreisförmige Deckplatte, welche gleichfalls senkrecht zur Axe plan geschliffen ist, hat eine Dicke von 9,5 und einen Durchmesser von 47 mm. Sie ist schwach keilförmig geschliffen, um das an ihrer oberen Fläche entstehende Spiegelbild aus dem Gesichtsfelde zu schaffen. An der unteren Fläche der Deckplatte, welche mit der oberen Fläche der Bodenplatte bez. bei relativen Messungen mit der Oberfläche des innerhalb des Ringes stehenden Versuchskörpers das Interferenzbild er giebt, befindet sich ein kleines Silberscheibchen *m* von etwa  $\frac{3}{4}$  mm Durchmesser<sup>1)</sup>, welches als feste Marke für die Verschiebung der Interferenzstreifen dient.

Die Quarzgrundplatte ist auf ihrer oberen Fläche plan geschliffen. Die untere Fläche ist hohl ausgeschliffen und schwarz lackirt, um störende Reflexe auszuschliessen. Ihr Durchmesser beträgt 48 mm, ihre Gesamthöhe 15 mm.

Um auch ohne zwischengeschalteten Versuchskörper bei den absoluten Messungen ein Interferenzbild zu erhalten, ist die Quarzplatte, aus welcher später durch Ausdrehen der Quarzring gewonnen wurde, nicht genau planparallel geschliffen, sondern beide Flächen sind ein wenig — Messungen am Kern ergeben den Betrag von 22" — gegeneinander geneigt. Man erhält dann trotz der immerhin beträchtlichen Dicke der Luftschicht von 14,6 mm zwischen den zugewandten Flächen der Deck- und Grundplatte mit Hülfe der später zu erwähnenden übrigen optischen Einrichtung noch gute Interferenzstreifen, zwischen denen man die Lage des Silberscheibchens auf etwa 0,01 des Streifenabstandes feststellen kann.

#### b) Die weitere optische Einrichtung.

Die weitere optische Einrichtung ist aus der die Gesamtanordnung wiedergebenden Fig. 3 ersichtlich. Sie ist ähnlich derjenigen, welche bereits von Pulfrich<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Die Beobachtung geschah auch hier mit Hülfe eines in horizontaler Lage angeordneten Beobachtungsrohres *B*, welches gleich-

1) Ueber die Herstellung dieses Silberscheibchens vgl. C. Pulfrich, Zeitschr. f. Instrumentenk. 13. p. 371. 1893.

2) C. Pulfrich, l. c. p. 373.

zeitig auch zur Beleuchtung des Interferenzapparates diene. Als Lichtquelle wurde auch bei der vorliegenden Untersuchung eine Geissler'sche Röhre *L* mit gerader Durchsicht verwendet.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der von Pulfrich benutzten Anordnung ist aber darin zu erblicken, dass das Beobachtungsrohr von dem Erhitzungsgefäss vollständig getrennt ist. Während bei Pulfrich die brechenden Kanten

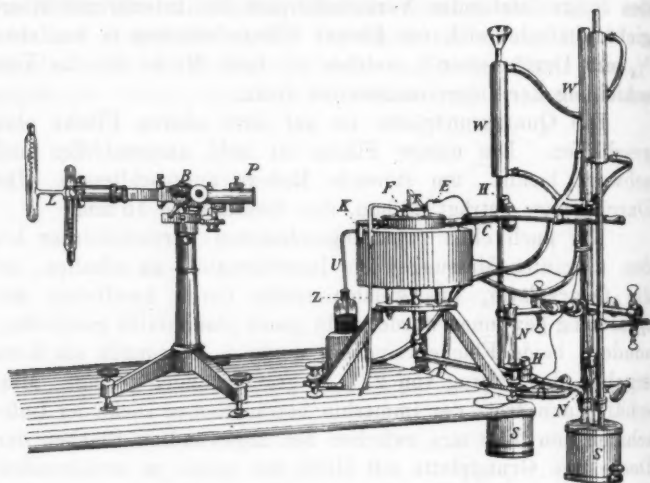


Fig. 3.

der das Licht zerlegenden Prismen horizontal genau über dem Erhitzungsgefäss gelegen sind, sind sie (*P* in Fig. 3) bei dem hier benutzten Apparate vertical angeordnet. Erst 40 cm nach Austritt aus den brechenden Prismen fällt der Lichtstrahl auf ein total reflectirendes Prisma *T*, welches ihn senkrecht nach unten auf den Interferenzapparat leitet.

#### c) Das Erhitzungsgefäss.

Das Erhitzungsgefäss, in Fig. 4 besonders dargestellt (in Fig. 3 ist nur dessen oberer aus der äusseren Umpackung herausragender Teil zu sehen), ist ein doppelwandiges cylindrisches Gefäss mit doppeltem Boden und Deckel von in-

gesamt 13 cm Höhe und 14 cm Durchmesser. Der Hohlraum, in welchem der Interferenzapparat auf einem Kupfertischchen *M* steht, ist bei einem Durchmesser von  $8\frac{1}{2}$  cm 8 cm hoch.

Die Heizung des Gefässes geschieht durch Dampf, welcher durch eine Oeffnung *A* in der Mitte des Gefässes von unten eintritt, den cylindrischen Mantel des Gefässes durchströmt und von da durch ein Kniestück *K* in den Deckel des Gefässes

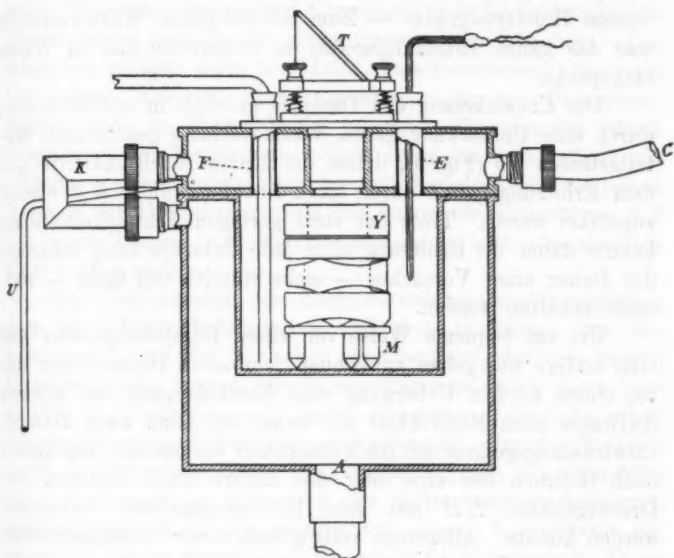


Fig. 4.

eintritt. Aus diesem wird der Dampf durch den Stutzen *C* wieder abgeführt. Ausser zwei cylindrischen etwa 1 cm weiten Röhren *E* und *F*, die besonderen, später zu erwähnenden Zwecken dienen, die während des Versuches aber geschlossen sind, ist der Deckel nur noch in der Mitte durch eine etwa 2 cm weite cylindrische Röhre durchsetzt. Diese Oeffnung, die oben und unten durch enganschliessende Glasplatten abgedeckt ist, ermöglichen den Ein- und Austritt des Lichtstrahles zum Interferenzapparat.

Der Hohlraum des Erhitzungsgefäßes ist somit ein fast vollständig von Dampf umflossener Raum, für dessen Temperaturconstanz bei genügend langer Dauer des Versuches alle Vorbedingungen gegeben sind. Thatsächlich liessen besonders angestellte Beobachtungen erkennen, dass eine Temperaturdifferenz im Hohlraum zwischen oben und unten nicht vorhanden war, auch betrug der Temperaturabfall zwischen der Dampferzeugungsstelle und dem geheizten Hohlraum stets nur wenige Hundertelgrade. — Zum Schutz gegen Wärmeverluste war das ganze Erhitzungsgefäß in Schafwolle bez. in Watte eingepackt.

Die Entwicklung des Dampfes geschah in cylindrischen, durch eine Umpackung gegen Wärmeverluste geschützten Metallgefässen *SS* (Fig. 3), denen der Dampf nach Austritt aus dem Erhitzungsgefäß durch einen Rückflusskühler *WW* wieder zugeführt wurde. Trotz der stets geringen Flüssigkeitsmenge konnte daher die Erhitzung ohne jede Unterbrechung während der Dauer eines Versuches — sechs Stunden und mehr — aufrecht erhalten werden.

Um auf bequeme Weise von einer Dampftemperatur auf eine andere übergehen zu können, vor allen Dingen aber um bei einem solchen Uebergang eine Erschütterung des ganzen Aufbaues nach Möglichkeit zu vermeiden, sind zwei Dampfentwicklungsgefässe mit Rückflusskühler vorgesehen, von denen nach Belieben das eine oder das andere nach Umlegen der Dreivegehähne *HH* mit dem Erhitzungsgefässe verbunden werden konnte. Allerdings vollzog sich dieser Uebergang nicht ganz so einfach, wie es auf den ersten Blick erscheint. Denn die von einer Siedeperiode verbliebenen Flüssigkeitsreste genügten, um den Siedepunkt der zweiten Flüssigkeit in einer die Beobachtungen störenden Weise inconstant zu machen. Es erwies sich darum als nötig, bei Uebergang auf eine neue Flüssigkeit die Spuren der zuvor benutzten Flüssigkeit durch den Dampf der zweiten auszuwaschen. Zur schnelleren Erreichung dieses Zieles konnte durch ein Röhrchen *U*, das unter Quecksilberverschluss stand, aus dem Deckel des Erhitzungsgefässes, wo sich der überwiegend grösste Flüssigkeitssack bildete, Condensflüssigkeit abgezapt werden.

d) Temperaturmessung.

Die Messung der Temperatur durch Quecksilberthermometer, deren Gefässe sich im Hohlraum des Erhitzungsgefässes neben dem Interferenzapparate befanden, musste insonderheit wegen des nicht streng in Rechnung zu ziehenden herausragenden Fadens aufgegeben werden. Die Quecksilberthermometer wurden daher in den Dampfentwickelungsraum verlegt, indem man durch aufgesetzte Glasröhren *NN* die freihängenden Thermometer ganz in den Dampfraum eintauchen liess. Die Ablesung erfolgte dann mit Hülfe eines Fernrohres. Die auch bei anderen Arbeiten oft unangenehm empfundene Unbequemlichkeit, dass im Wasserdampf hängende Thermometer durch Beschlagen der Instrumente selbst, sowie der Gefässwände unablesbar werden, wurde dadurch vermieden, dass man vor jedem Versuch die Thermometer und das Innere der Glasröhren *NN* mit einer Lösung von übermangansauem oder chromsauem Kali kräftig putzte.

Zur Bestimmung des Temperaturunterschiedes zwischen dem Dampfentwickelungsraum und dem Hohlraum des Erhitzungsgefässes, der, wie schon oben bemerkt, stets nur wenige Hundertelgrade betrug, diente ein Thermoelement Eisen-Constantan in Verbindung mit einem Siemens & Halske'schen Galvanometer nach Desprez-d'Arsonval. Um die Thermokraft in bequemer Weise in Temperaturgrade umzuwandeln, wurde jedesmal der Ausschlag des Galvanometers bestimmt, welcher einer durch Abzweigung von einem Accumulator gewonnenen bekannten elektromotorischen Kraft entsprach. Diese letztere wurde auf Grund der Versuche von Jäger und Diesselhorst<sup>1)</sup> so gewählt, dass sie bis auf eine Correctionsgrösse stets der Thermokraft eines Eisen-Constantan-Thermoelementes bei 1° Temperaturdifferenz gleich war.

Um etwaigen Inhomogenitätsströmen im Thermoelemente Rechnung zu tragen, wurden beide Lötstellen nach jedem Versuche im Dampfentwickelungsraume derart vereinigt, dass sie

1) W. Jäger u. H. Diesselhorst, *Wiss. Abh. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt* 3. p. 309. 1900. Bei der Einrichtung der elektrischen Temperaturmessungen bin ich Hrn. Diesselhorst für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

unter den gleichen Bedingungen wie bei der Messung selbst sich in unmittelbarster Nähe befanden. Zu diesem Zwecke war an dem Dampfentwickelungsgefäße ein seitlicher Stutzen vorgesehen, in welchen die Lötstelle, die während der Beobachtung bei *E* im Erhitzungsgefäße steckte, genau ebenso im Kork steckend, wie vorher, eingeführt wurde. Die andere Lötstelle, welche neben dem Thermometer angeordnet war, verblieb in ihrer Lage.

Die bei den Temperaturen  $56^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  benutzten Quecksilberthermometer, aus Jenaer Glas 59<sup>III</sup> verfertigt, waren nur mit einer kurzen, über 2—3 Grade gehenden Teilung in  $0,1^{\circ}$  versehen. Ausserdem trugen sie nach Zwischenschaltung einer Erweiterung eine kurze Teilung in der Nähe des Nullpunktes. Die Thermometer waren in der Nähe ihrer Benutzungstemperatur durch Hrn. Grützmacher in der II. Abth. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von Grad zu Grad auf die Wasserstoffscale bezogen. Der Eispunkt wurde während der Versuche häufig controlirt; in seinem Gange wurden nennenswerte Schwankungen nicht beobachtet, auch ergaben sich für etwaiges Abdestilliren von Quecksilber keine Anhaltspunkte.

Das bei Zimmertemperatur benutzte Thermometer aus 59<sup>III</sup> war durch Calibrirung und Vergleichung an mehreren Punkten gleichfalls an die Scale des Wasserstoffthermometers angeschlossen. Auch dieses Thermometer befand sich in einem der Dampfentwickelungsgefäße, welches mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt war. Auch in diesem Falle wurde die Temperaturdifferenz zwischen dem Orte des Quecksilberthermometers und des Quarzes durch das Thermoelement bestimmt. Diese Art der Messung wurde hier ebenfalls vorgezogen, weil das Thermoelement den Temperaturänderungen schneller folgt als das Quecksilberthermometer. Auch bei Zimmertemperatur hielt sich die Temperatur des Luftraumes im Erhitzungsgefäß während einer Messung innerhalb sehr enger Grenzen bis auf wenige Hundertelgrade constant.

#### e) Der Luftraum.

Die Verschiebung des Interferenzstreifensystems ist ausser von der geometrischen Aenderung des von den spiegelnden

Flächen eingeschlossenen Luftraumes noch von der Dichte, sowie von etwaigen Verunreinigungen dieser Luft abhängig. Um die letzteren nach Möglichkeit auszuschliessen, war in die Oeffnung *F* im Deckel des Erhitzungsgefässes ein Glasrohr bis auf den Boden des Hohlraumes eingeführt, dessen freies Ende durch einen Schlauch mit der Luftpumpe verbunden war. Lüftete man dann den das Thermoelement umschliessenden Kork in *E*, so wurde nach Inbetriebsetzung der Pumpe frische Luft durch den Hohlraum gesaugt. Solche Zuführung frischer Luft geschah vor jeder Beobachtungsreihe; die Beobachtung erfolgte möglichst bald nach dieser Operation, sobald das gestörte Temperaturgleichgewicht wiederhergestellt war.

Das in *F* eingeführte Glasrohr vermittelte ferner während der Beobachtung, nachdem die Verbindung mit der Pumpe gelöst war, die Verbindung des Hohlraumes mit der Aussenluft. Es erübrigte sich dadurch eine besondere Druckmessung für das Innere des Hohlraumes, vielmehr konnte der in ihm herrschende Druck dem Atmosphärendrucke gleichgesetzt werden.

Die durch *E* während des Saugens eintretende Luft wurde ursprünglich der Zimmerluft entnommen. Bei der letzten Beobachtungsreihe wurde die Ersatzluft durch ein Bleirohr aus dem Garten zugeführt, nachdem sie vor ihrem Eintritt in das Erhitzungsgefäss noch zwecks Trocknung eine teilweise mit Schwefelsäure gefüllte Flasche passiert hatte.

#### Die Versuche.

Ausser bei Zimmertemperatur wurden die Versuche beim Siedepunkt des Wasserdampfes sowie des Acetons (56—57°) angestellt. Die Anordnung war so getroffen, dass jede Beobachtung bei 100° bez. bei 56° von zwei Beobachtungen bei Zimmertemperatur eingeschlossen war, um über eventuelle dauernde Verschiebungen, die während der Erhitzung eingetreten waren, Aufschluss zu erhalten.

Die ersten Versuche nach dieser Richtung waren wenig zufriedenstellend. Das Streifensystem erlitt nach jeder Erwärmung eine bald grössere, bald kleinere Verschiebung. Der Grund hierfür kann in zwei Erscheinungen gesucht werden. Einmal ist denkbar, dass bei Montirung des Quarzsystems



zwischen den Auflageflächen des Ringes und der Deck- bez. Grundplatte Luftreste verbleiben, welche erst allmählich durch Erwärmungen des Systems verschwinden. Dann aber ist denkbar, dass die Verschiebungen durch ungleichmässige Temperaturänderungen beim Anheizen oder Abkühlen hervorgerufen werden.

Auf den ersten Anblick scheint die zweite Erklärungsweise die wahrscheinlichste zu sein, um so mehr, als in der dauernden Verschiebung des Streifensystems ein beginnender Stillstand nicht zu erkennen war. Dass aber auch wohl sicher die erstere Erklärungsweise mitspricht, geht nicht nur aus dem veränderten Aussehen der Auflageflächen vor und nach der Erwärmung hervor, sondern auch daraus, dass nach einem Erwärmen trotz vorheriger sorgfältiger Reinigung das System an den Auflageflächen des Ringes weit fester haftete als bei der Montirung, eine Beobachtung, die mir Hr. Reimerdes von seinen Versuchen her mündlich bestätigte.

Am wahrscheinlichsten ist es daher, dass beide Ursachen für die dauernde Streifenverschiebung nebeneinander bestehen. Zur Vermeidung dieser Störung wurde zunächst versucht, die Deck- und Bodenplatte durch federnde Fassungen mit leichtem Druck auf den Quarzring aufzupressen; indessen zeigte es sich unmöglich, den Druck auf die drei Auflageflächen gleichmässig zu verteilen. Dagegen ergab eine directe Beschwerung der Quarzplatte mittels eines ringförmigen Gewichtes (*Y* in Fig. 4) — ringförmig, um dem Strahlengang kein Hindernis zu bieten — ein zufriedenstellendes Resultat. Beobachtete man die Vorsicht, vor dem Versuch das System erst abwechselnd mehrfach auf  $100^{\circ}$  zu erwärmen und wieder abzukühlen, so waren dauernde Verschiebungen des Streifensystems so gut wie vollständig vermieden.

Zu den Messungen wurden ausschliesslich die eine gelbe ( $\lambda/2 = 0,2895 \mu$ ), sowie die grüne ( $\lambda/2 = 0,2730 \mu$ ) Quecksilberlinie benutzt. Beobachtungen mit der violetten Quecksilberlinie waren wegen ihrer geringen Helligkeit unausführbar. Ebenso fielen auch die Wasserstofflinien fort, weil sie bei dem grossen Gangunterschied der absoluten Bestimmung überhaupt keine Interferenzen mehr ergeben.

Aus diesem Grunde war die bei relativen Messungen bequeme Abbe'sche Methode, die Anzahl der ganzen durch das



Gesichtsfeld gewanderten Streifenabstände aus der Beobachtung in mehreren Wellenlängen zu erschliessen, hier nicht sicher genug und man musste die Wanderung eines Streifensystems durch directes Zählen der passirenden Streifen bei der Erwärmung genau verfolgen.

Die mikrometrische Einstellung erfolgte im Hin- und Rückgang auf die feste Marke, das Silberscheibchen, und auf drei benachbarte Interferenzstreifen. Da die letzteren in ziemlich vollkommenem Maasse äquidistant waren, so konnte man Abweichungen in den Einstellungen als Beobachtungsfehler auffassen, und die Lage des Scheibchens, natürlich im richtigen Sinne, je nachdem bei der Erwärmung das Streifensystem sich nach rechts oder links verschob, gegen das Mittel in Teilen des Intervalles berechnen. — Das folgende Beispiel einer Messung an den grünen Streifen möge das Gesagte illustriren.

12. Juli 1902 (Zimmertemperatur).

(Streifen wandern beim Erwärmen nach kleinen Zahlen.)

	Hingang	Rückgang	Mittel	Streifen- mittel	Intervall
1. Streifen:	0,22	0,28	0,25	—	3,54
2. Streifen:	3,80	3,78	3,79	—	
Scheibchen:	4,79	4,88	4,81	3,78	3,52
3. Streifen:	7,32	7,30	7,31	—	
					Mittel 3,53

Somit Lage des Scheibchens zwischen den beiden ihm benachbarten Streifen

$$\frac{4,81 - 3,78}{3,53} = \frac{1,03}{3,53} = 0,292.$$

Bezeichnet man das vorstehende Beispiel als eine „Einstellung in Grün“, so setzt sich jede Beobachtung bei Zimmer-temperatur aus folgenden Einzelheiten zusammen: 1. Temperaturbestimmung (aus Quecksilberthermometer und Thermoelement), 2. Einstellung in Gelb, 3. Einstellung in Grün, 4. Temperaturbestimmung, 5. Einstellung in Grün, 6. Einstellung in Gelb, 7. Temperaturbestimmung.

Die Beobachtungen bei 56° und 100° haben die doppelte Anzahl Einzeleinstellungen. Auf diese Weise ergeben sich die nachstehenden Mittelwerte:

## 1. Reihe.

	Zeit (1902)	Temperatur	Druck mm	Gelb	Grün
26. V.	10 <sup>b</sup> 22—10 <sup>b</sup> 37	16,26°	764,40	0,958	0,899
26. V.	2 59— 3 24	56,24	763,15	14,777	15,527
27. V.	12 15—12 29	17,25	760,83	1,131	1,090
28. V.	10 28—10 43	16,67	756,96	0,957	0,861
28. V.	2 57— 3 23	55,95	755,80	14,511	15,250
29. V.	2 01— 2 15	17,61	755,51	1,137	1,107
2. VI.	9 36— 9 51	18,13	760,65	1,441	1,411
2. VI.	2 15— 2 45	99,96	760,70	31,744	33,526
11. VI.	1 56— 2 12	18,11	755,96	1,292	1,281

## 2. Reihe.

17. VI.	9 <sup>b</sup> 52—10 <sup>b</sup> 9	17,51°	756,59	0,365	0,345
17. VI.	2 24— 2 58	99,84	756,82	30,931	32,686
18. VI.	2 48— 3 3	17,87	758,76	0,447	0,434
19. VI.	9 44— 9 57	17,48	758,56	0,362	0,321
19. VI.	2 52— 3 19	56,13	756,90	13,776	14,545
20. VI.	1 42— 1 58	17,55	750,95	0,244	0,174
21. VI.	10 25—10 42	17,23	752,78	0,206	0,133
21. VI.	2 40— 3 10	55,92	753,93	13,642	14,401
23. VI.	2 11— 2 27	17,40	760,14	0,405	0,345
24. VI.	9 53—10 10	17,34	760,70	0,380	0,288
24. VI.	2 15— 2 44	99,99	761,38	30,945	32,715
25. VI.	2 41— 2 56	17,74	764,96	0,483	0,431

## 3. Reihe.

3. VII.	9 <sup>b</sup> 39— 9 <sup>b</sup> 53	18,89°	763,27	0,701	0,687
3. VII.	2 20— 3 13 <sup>1)</sup>	100,04	763,67	30,768	32,551
4. VII.	12 10—12 25	18,96	764,37	0,662	0,630
5. VII.	10 0—10 15	18,72	759,01	0,517	0,469
5. VII.	2 20— 2 47	56,17	758,19	13,551	14,311
7. VII.	9 56—10 11	18,51	761,41	0,479	0,443
7. VII.	10 11—10 25	18,54	761,31	0,494	0,465
7. VII.	2 32— 2 57	56,16	759,27	13,569	14,323
8. VII.	2 12— 2 26	18,80	759,07	0,543	0,502
11. VII.	10 11—10 25	18,31	744,63	0,118	0,100
11. VII.	2 52— 3 20	99,33	746,51	30,255	32,023
12. VII.	1 48— 2 1	18,32	759,09	0,337	0,290

Zu bemerken ist, dass der Interferenzapparat sowohl zwischen der ersten und zweiten, wie zwischen der zweiten

1 Doppelreihe.

und dritten Reihe vollständig neu aufgebaut wurde, dass also alle drei Reihen insofern voneinander unabhängig sind. Zwischen der zweiten und dritten Reihe ist ferner die schon oben erwähnte Anordnung getroffen, welche erlaubt, den Hohlraum des Erhitzungsgefäßes mit frischer trockener, dem Garten entnommener Luft zu füllen.

Zur weiteren Reduction der experimentell gewonnenen Resultate benutzen wir die von Pulfrich<sup>1)</sup> für die Differenz zweier Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Barometerstand angegebene Correctionsgrösse

$$k = - \frac{2d}{\lambda} (n_2 - n_1),$$

wo  $d$  die Dicke der Luftschicht,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $n_2$  bez.  $n_1$  die Brechungsindices der Luft bei der höheren ( $t_2$ ) bez. tieferen ( $t_1$ ) Beobachtungstemperatur unter den Drucken  $p_2$  und  $p_1$  bedeuten.

Die Anwendbarkeit dieser Formel setzt voraus, dass wir es mit Luft ohne Verunreinigungen zu thun gehabt haben. Ob diese Bedingung erfüllt ist, dafür könnten für die erste und zweite Reihe Zweifel bestehen, weil die Erneuerungsluft beim Durchsaugen dem Beobachtungszimmer entnommen wurde. Indessen, mögen solche Verunreinigungen wirklich in geringem Grade angenommen werden, so werden sie doch nur proportional ihrem procentischen Betrage das Correctionsglied  $k$  beeinflussen, welches zwischen Zimmertemperatur und  $100^\circ$  nur etwa drei Streifenintervalle beträgt. Am meisten dürfte als Verunreinigung der Luft noch Wasserdampf in Frage kommen, der aber das Resultat schon deswegen nicht merklich fälscht, weil er fast den gleichen Brechungsexponenten wie Luft besitzt.

Von allen diesen Einflüssen ist aber die dritte Reihe, bei welcher dem Erhitzungsgefässe vor jeder Beobachtung trockene Luft aus dem Garten zugeführt wurde, frei und die Uebereinstimmung dieser Reihe mit den beiden ersten dürfte auch für diese ein ausreichender Beweis für das Nichtvorhandensein störender Verunreinigungen sein.

Die Pulfrich'sche Formel für  $k$  ist eine Reductionsformel für die Differenz zweier Beobachtungen. Um nicht nur die

1) C. Pulfrich, l. c. p. 452.

Differenzen, sondern auch die Einzelbeobachtungen miteinander vergleichbar zu machen, setzen wir  $n_1 = 1$ , dann drückt

$$k = -\frac{2d}{\lambda}(n_{t,p} - 1)$$

die Reduction des bei der Temperatur  $t$  und dem Druck  $p$  gewonnenen Beobachtungsergebnisses auf den leeren Raum aus.

Zur Berechnung von  $n_{t,p} - 1$  gehen wir mit Pulfrich auf den Satz vom constanten Refraktionsvermögen  $n - 1/d = \text{const.}$  zurück, dem man zu diesem Zweck die Form

$$n_{t,p} - 1 = (n - 1) \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{b}{760}$$

gibt, wo  $n$  den Brechungsindex der Luft für  $0^\circ$  und 760 mm Druck bezeichnet. Setzt man diesen Wert ein, so wird:

$$k = -\frac{2d}{\lambda}(n - 1) \frac{1}{760} \cdot \frac{b}{1 + \alpha t}.$$

Setzt man hierin den in erster Annäherung gültigen Wert

$$d = 14574$$

ein, ferner

$$\text{für Hg gelb: } n - 1 = 0,00029489,$$

$$\frac{\lambda}{2} = 0,2895 \mu,$$

$$\text{für Hg grün: } n - 1 = 0,00029546,$$

$$\frac{\lambda}{2} = 0,2730 \mu,$$

so wird

$$\text{für Hg gelb: } k = -0,019533 \frac{b}{1 + \alpha t},$$

$$\text{für Hg grün: } k = -0,020754 \frac{b}{1 + \alpha t}.$$

Mit der letzteren Formel berechnen sich beispielsweise die Correctionen für die beiden Beobachtungen in Grün am 11. Juli 1902 zu  $-14,481$  und  $-11,353$ , sodass die auf den leeren Raum bezogenen Ablesungen werden, bez.:

$$0,100 - 14,481 = -14,381,$$

$$32,028 - 11,353 = +20,675.$$

Um endlich alle Beobachtungen direct miteinander vergleichbar zu machen und die Schlussrechnung einfacher zu

gestalten, sind alle gewonnenen Einzelresultate auf runde Temperaturen, nämlich bez. auf die Temperaturen  $16^{\circ}$ ,  $56^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  reducirt.

Man bediente sich hierzu der Formel von Benoit für die absolute Ausdehnung des Quarzes

$$l_t = l_0 (1 + 7,161 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,00801 \cdot 10^{-6} \cdot t^2),$$

welche für  $d = 14,574$  mm für die Höhe des Quarzringes folgende Reductionen ergibt:

	Gelb	Grün	
15°	+ 0,373	+ 0,395	Streifenintervalle
16	0,000	0,000	"
17	- 0,374	- 0,396	"
18	- 0,749	- 0,794	"
55°	+ 0,405	+ 0,430	"
56	0,000	0,000	"
99°	+ 0,441	+ 0,468	"
100	0,000	0,000	"
101	- 0,442	- 0,468	"

Aus dieser Tabelle ergeben sich wieder für die beiden Werte in Grün am 11. Juli 1902 die Correctionen  $-0,917$  und  $+0,290$ , sodass die reducirtten Lagen des Scheibchens bei  $16^{\circ}$  bez.  $100^{\circ}$  werden

$$- 14,381 - 0,917 = - 15,298,$$

$$+ 20,675 + 0,290 = + 20,965.$$

Um negative Werte zu vermeiden, fügen wir beiden Werten die Zahl 16 hinzu, und erhalten schliesslich die Zahlen

$$+ 0,702,$$

$$+ 36,965.$$

Die folgende Tabelle (p. 852) giebt in der zweiten und dritten Columnne für alle Beobachtungen die in dieser Weise auf runde Temperaturen reducirtten Werte. In der vierten und fünften Columnne sind dann die Werte für  $16^{\circ}$  vor und nach einer Beobachtung bei höherer Temperatur gemittelt und ferner in je zwei weiteren Columnnen die Differenzen, d. h. also die Ausdehnung des Quarzringes zwischen  $16^{\circ}$  und  $56^{\circ}$  bez. zwischen  $16^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  zunächst in Streifenintervallen, dann



Bildet man aus den gleichartigen Beobachtungen jeder Reihe die Mittel, so ergibt sich die Ausdehnung des Quarzringes

	zwischen 16° und 56°	zwischen 16° und 100°
aus der 1. Reihe	4,507 $\mu$	9,899 $\mu$ <sup>1)</sup>
" " 2. "	4,506	9,914
" " 3. "	4,513	9,907
Mittel	4,509 $\mu$	9,908 $\mu$

Diese beiden Werte lassen sich durch die quadratische Form

$$0,10417t + 0,0001188t^2$$

darstellen. Verbindet man dies mit der von Hrn. A. Leman gemessenen Höhe des Quarzringes  $d = 14,582$  mm, so wird endlich die Ausdehnung des Quarzringes und damit die Ausdehnung des Quarzes in Richtung seiner Axe

$$l_t = l_0 (1 + 7,144 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,00815 \cdot 10^{-6} \cdot t^2).$$

Vergleicht man diesen Wert mit den bisher gefundenen Werten für die Ausdehnung des Quarzes

Fizeau:  $l_t = l_0 (1 + 7,10 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,00885 \cdot 10^{-6} \cdot t^2),$

Benoit:  $l_t = l_0 (1 + 7,161 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,00801 \cdot 10^{-6} \cdot t^2),$

Reimerdes:  $l_t = l_0 (1 + 6,925 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,00819 \cdot 10^{-6} \cdot t^2),$

so ergibt er eine sehr nahe Uebereinstimmung mit dem Benoit'schen Resultate. Die Abweichung entspricht zwischen 0° und 100° einer Temperaturdifferenz von 0,04°, welche für die Mitteltemperatur auf 0,06° ansteigt. Die pro 1 m berechneten Ausdehnungen betragen

	zwischen 0° und 50°	zwischen 0° und 100°
Benoit	378,1 $\mu$	796,2 $\mu$
Scheel	377,6	795,9

1) Mit dem halben Gewicht.

(Eingegangen 22. August 1902.)

**6. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von  
gepressten Pulvern;  
von Franz Streintz.**

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien.  
Mathem.-naturw. Klasse 111. (IIa.) März 1902.)

II. Mitteilung.

**Die Leitfähigkeit von Metalloxyden und Metallsulfiden.**

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> wurden Versuche beschrieben die sich auf das Leitvermögen pulverförmiger Elemente, und zwar von Platinmohr und von Kohlenstoff in seinen leitenden Modificationen als gereinigter Russ, Graphit und Gaskohle erstreckten. Die Pulver standen während der Untersuchung unter sehr hohen Drucken. Es geschah dies zu dem Zwecke, ihre Bestandteile sowohl untereinander, als auch mit den metallischen Ableitungen möglichst innig zu verbinden. Inwiefern dadurch der Einfluss ihres physikalischen Zustandes, der in der bekannten Kohärererscheinung zur Geltung kommt, beseitigt worden ist, geht daraus hervor, dass sich Platinmohr von dem Drahte in Bezug auf den Temperaturcoefficienten wenigstens qualitativ nicht mehr unterschied. Auch Graphitpulver verhielt sich zur Temperatur ganz ähnlich wie das feste Material. Damit schien also die Vorbedingung zur Untersuchung von Metallverbindungen, die sich von ihrer Darstellung her meist im Zustande feiner amorpher Pulver befinden, gegeben.

Für die Untersuchung stand reiches Material zur Verfügung. Es wurde zunächst in zwei Gruppen geschieden, in Leiter und Nichtleiter. Dabei stellte es sich heraus, dass alle hellen — weissen, gelben, roten, grauen — Pulver bei normaler Temperatur die Elektrizität nicht leiten. Damit dürfte einer Forderung der elektromagnetischen Lichttheorie entsprochen sein. Es finden sich aber auch unter den dunkel-

1) F. Streintz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 109. (IIa) p. 345. 1900; Ann. d. Phys. 3. p. 1. 1900.



farbigen — schwarzen, braunen, dunkelgrauen — Pulvern ziemlich viele, die, wenigstens unter den gewöhnlichen Verhältnissen, zu den Nichtleitern zu zählen sind. Dadurch wird die Zahl der Leiter unter den genannten Metallverbindungen eine ziemlich beschränkte.

**Verbesserung der Methode. Herstellung von Stiften aus Leitern.  
Schwierigkeiten der Untersuchung.**

Die Untersuchung wurde zum Teil in derselben Weise geführt, wie sie für Platin und Kohlenstoff in Anwendung kam. Nur die Presse erhielt eine Umgestaltung. Fig. 1 stellt die neue Form in  $\frac{1}{2}$  der natürlichen Grösse vor. Der nadelförmige Pressstempel war von einer entsprechenden Führung umgeben, um ein Zerbrechen zu vermeiden, ausserdem befand sich zwischen Stempel und Schraube eine Stahlfeder (*F*) eingeschaltet, die aus einem aufgefraisten massiven Stahlcylinder bestand. Sie hatte den Zweck, den Druck auszugleichen, wenn die im Hartgummicylinder befindliche Substanz in die Kältemischung getaucht wurde und sich zusammenzog. Unter der Stahlfeder, sowie unter dem oberen Querbalken der Presse befanden sich Hartgummistücke (*H*), die verhindern sollten, dass die Stahlfeder durch Wärmeableitung nach unten zu stark abgekühlt wurde. Bei den Versuchen wurde dafür Sorge getragen, dass die Presse nur bis zum oberen Rande des Hartgummibehälters in die Kältemischung tauchte.

Häufig war es notwendig, das Verhalten der Körper bei Temperaturen zu beobachten, bei denen der Hartgummi nicht mehr Stand hält. Da alle Bemühungen scheiterten, andere isolirende Substanzen, die neben dem hohen Druck auch höhere Temperaturen vertragen, als Behälter zu verwenden,

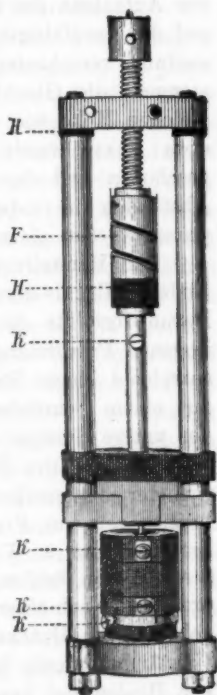


Fig. 1.

so wurde versucht, unter Anwendung von sehr grossen Drucken cylindrische Stäbe aus den Pulvern zu erhalten. Dazu wurden Pressformen in folgender Weise hergestellt. Ein massiver Kreiscylinder aus Stahl von ungefähr 10 cm Höhe und 4 cm Stärke wurde der Länge nach in drei gleiche Sectionen zersägt, worauf jede der erhaltenen Schnittflächen der einen Section auf die entsprechende der benachbarten Section sorgfältig angeschliffen wurde. Nachdem mittels Lot die Sectionen wieder zum Cylinder vereinigt waren, wurde durch ihn mit dem Kanonenbohrer ein conaxialer Canal gebohrt, der dann zur Aufnahme der Pulver zu dienen hatte. Der Canal wurde auf das sorgfältigste ausgeschliffen; es erfolgte nun die Herstellung verschieden langer, dem Canal angepasster Pressstempel, die Glashärte erhielten. Ein Stahlmantel von der gleichen Höhe wie der Cylinder und einem Durchmesser von etwa 10 cm wurde über die vom Lote befreiten Sectionen geschoben und durch mehrere Schrauben, die in geeigneten Abständen in entsprechender Gegenüberstellung angebracht waren, so fest als möglich mit ihnen verbunden.

Zur Herstellung der Stäbe wurde zunächst das untere Ende des Canals durch einen kurzen Pressstempel abgeschlossen. Darauf erfolgte die Füllung des Canals mit der vorher gewogenen Pulvermenge. Nun schob man von oben einen entsprechend langen Stempel in den Canal und presste das Pulver mit einem Schraubstocke mässig zusammen. Endlich wurde der untere Stempel durch einen ebenfalls geeignet langen ersetzt, sodass die Pressstempel auf beiden Seiten aus dem Cylinder entsprechend herausragten. Damit waren die Vorbereitungen zur Pressung gegeben. Meist trat eine hydraulische Presse in Verwendung; sie wirkte derart, dass die Stempel von beiden Seiten gleichmässig in den Cylinder eindrangen. Nach einer Schätzung beliefen sich die in Anwendung gekommenen Drucke auf 10,000—13,000 Atmosphären. Unter Umständen wurde bei Temperaturen von 200—300° gepresst. Ein Bindemittel kam niemals in Verwendung.

Es ergab sich als merkwürdige Regel, dass *nur die Pulver von Leitern gut zusammenhängende Stifte von metallischem Glanz und metallischer Härte bildeten, während die Pulver von Nichtleitern weder Metallglanz annahmen, noch die notwendige Cohäsion*

besaßen. So war es z. B. vergeblich, Kupferoxyd oder Nickel-  
oxyd, beide dunkelfarbige Verbindungen, in Formen zu bringen.  
Aber bereits aus dem ziemlich schlecht leitenden Russ liessen  
sich kurze Stäbchen von lebhaftem Oberflächenglanz herstellen.  
Aus Nickelsulfid und dem amorphen Bleisulfid konnten nur  
sehr gebrechliche Stifte von ziemlich mattem Glanz gebildet  
werden, und in der That ist auch das Leitvermögen dieser  
Körper bei gewöhnlicher Temperatur zwar noch gut nachweis-  
bar, aber doch schon sehr gering. Eine Ausnahme von der  
Regel konnte nicht gefunden werden. Es ist also die Leit-  
fähigkeit der Pulver eine Function ihrer Cohärenz.

Notwendig war es, die Pulver in möglichst fein verteilter  
Form zu besitzen. Diese Bedingung war grossenteils bei jenen  
Pulvern erfüllt, die aus chemischen Prozessen als Niederschläge  
gewonnen worden waren. Die Krystalle dagegen kamen zu-  
nächst auf viele Stunden in die Kugelmühle und wurden darauf  
noch einem sorgfältigen Schlammverfahren unterworfen. Trotz-  
dem pflanzte sich der auf die Pulver ausgeübte Druck nicht  
wie bei einer Flüssigkeit nach allen Richtungen gleichmässig  
fort, was man daraus entnehmen konnte, dass in der Mitte  
des Stiftes eine Zone von matterem Glanze entstand. Die  
Mühe war vergeblich, Stifte zu erzeugen, die in den verschie-  
denen Querschnitten gleiche Dichte besaßen. Stellt man einen  
Stift dadurch her, dass man ihn durch eine Reihe von Pres-  
sungen kleiner Mengen gewissermaassen aufbaut, so spalten  
sich die durch die Einzelpressungen entstandenen Stückchen  
voneinander ab. Um eine Vorstellung über den Unterschied  
der Dichte an den verschiedenen Stellen zu erhalten, wurde  
ein Stift aus Bleiglanz von 2,8 cm Länge und 0,5 cm<sup>2</sup> Quer-  
schnitt, dessen Enden (*KK*, Fig. 2) auf galvanischem Wege  
verkupfert waren, auf zwei Platinschneiden *PP* aufgelegt, die  
4 mm voneinander entfernt waren und von dem einen Rande  
des Stiftes gegen den anderen verschoben werden konnten. Aus  
den Messungen von Strom und Spannung wurden die Wider-  
stände der verschiedenen Schichten bestimmt; ihre Werte sind in  
die Figur eingetragen; sie schwanken zwischen 7,6 und 14,1  $\Omega$ .

Bei der Eigenschaft der Pulver, sich beim Pressen gegen  
die Wände des Füllcanales zu spreizen und dadurch Schichten  
von verschiedener Dichte zu bilden, erscheint es *ausgeschlossen*,

Präcisionswerte für den specifischen elektrischen Widerstand zu ermitteln. Man muss sich damit begnügen, das Verhalten verschiedener Substanzen untereinander zu *vergleichen* und deren *merkwürdige Beziehungen zur Temperatur* aufzudecken.

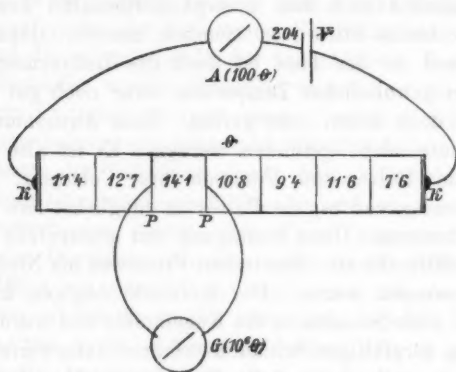


Fig. 2.

Eine weitere Schwierigkeit bot die Untersuchung dadurch, dass einige als beständig anerkannte Metallverbindungen bei höheren Temperaturen *Umwandlungen* unterliegen, die durch Polymerie oder Polymorphie hervorgerufen werden dürften. Solche Umwandlungen kommen in einer veränderten Leitfähigkeit

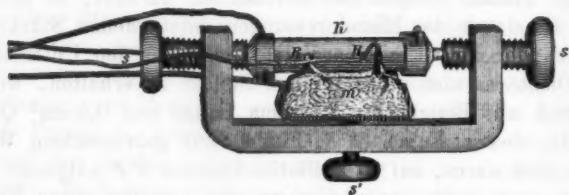


Fig. 3.

zum Ausdruck. Es entstehen *labile* Gleichgewichtszustände, die bei der grossen Hysteresis in den Körpern lange bestehen können.

Die Verbindung der Stifte mit dem Stromkreise geschah meist in der in Fig. 3 angegebenen Art. Ein starker,  $\neg$ -förmig gebogener Messingbügel nahm zwei Schrauben ( $s s$ ) auf, die an ihren etwas ausgehöhlten Enden mit Porzellanmasse

ausgefüllt waren. In die Masse war eine kleine Vertiefung eingedrückt, die zur Aufnahme der Spitze je eines Helmes aus Messing diente. Dieser war innen mit Platinblech gefüttert, mit einem starken Kupferdrahte in Verbindung und bedeckte ein Ende des Stiftes. Die Contacte unter den Metallen wurden durch Silberlot hergestellt. Zwischen Stift ( $k$ ) und der Mitte des Bügels befand sich ein kleiner Messingbügel, der auf einem Lager von Porzellanmasse ( $m$ ) zwei 1 cm voneinander abstehende Schneiden aus starkem Platinblech trug, die gleichfalls mit Kupferdrahtstücken verlötet waren. Eine Schraube ( $s$ ) in der Mitte des grösseren Bügels gestattete die Schneiden an den Stift anzudrücken. So hatte also der Stift vier Zuleitungen erhalten, sodass die in der ersten Mittheilung beschriebene Methode ohne weiteres angewendet werden konnte.

Zuweilen wurden die Enden des Stiftes, um die Kupferdrähte herumgeschlungen waren, galvanisch verkupfert. Bei Stiften, die nur geringes Leitvermögen besaßen, haftete der Ueberzug schlecht. In diesen Fällen wurde die metallische Verbindung durch ein Verfahren bewerkstelligt, das ich Hrn. Hofmann, Ingenieur im Charlottenburger Werk der Actiengesellschaft Siemens & Halske, verdanke. Eine Kupferlitze, die aus mehreren hundert feinen Drähten bestand, wurde mit ihrem einen Ende in eine Vertiefung der Pressstempel (vgl. p. 856) hineingesteckt, während das andere Ende auseinandergebreitet und gleichzeitig mit dem Pulver zusammengepresst wurde. Auf diesem Wege erzielte man zwar vorzüglichen und haltbaren Contact, konnte aber die wirksame Länge des Stiftes nicht ermitteln. Da aber diese Verbindungsweise nur bei jenen Pulvern in Anwendung kam, deren Verhalten zur Temperatur das wesentliche Interesse beanspruchte, so kam dieser Nachtheil kaum in Betracht.

Zur Herstellung der höheren Temperaturen diente die Stromwärme, die in einer auf ein Magnesiaöfchen gewickelten Platinspirale entwickelt wurde. Der Deckel des Oefchens enthielt die entsprechenden Ausschnitte für die Zuleitungen und zur Aufnahme eines Quecksilberthermometers, das Messungen bis 560° ermöglichte.<sup>1)</sup>

1) Hrn. P. Almstedt, Mechaniker am physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen, bin ich für die sorgfältige Herstellung

Die Messungen in flüssiger Luft wurden im physikalischen Institute der Universität Wien ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich den Herren Hofrat Prof. v. Lang, Dr. v. Schweidler und Dr. Lampa für ihre gütige Unterstützung bei diesen Versuchen meinen verbindlichen Dank ausspreche.

### 1. Das Verhalten von Metalloxyden.

Zuerst wurden die *Superoxyde* untersucht; der Uebersichtlichkeit wegen sollen die mit ihnen gemachten Erfahrungen vorangestellt werden.

*Bleisuperoxyd* ( $\text{PbO}_2$ ). 0,397 g des auf elektrolytischem Wege hergestellten Pulvers waren im Hartgummicylinder zu einer Säule von 1,49 cm Höhe und  $0,0276 \text{ cm}^2$  Querschnitt zusammengepresst worden. Das specifische Gewicht der Verbindung wurde dadurch ermittelt, dass der mittlere Hohlraum  $W$  nach beendeten Versuchen mit Quecksilber ausgewogen wurde; es ergab sich zu 8,4. Nach Messungen von Kirchknopf<sup>1)</sup> soll festes Superoxyd ein specifisches Gewicht von 8,9—9,2 besitzen.

Die Widerstände  $W$ ,  $X_1$  und  $X_2$  wurden in derselben Weise wie die von Platinmohr bestimmt. Unmittelbar nach dem Pressen betrug der Widerstand  $W$  bei Zimmertemperatur  $0,00810 \Omega$ , stieg im Laufe von 14 Stunden auf  $0,00834 \Omega$ , um sich in weiteren 14 Stunden nur mehr auf  $0,00836 \Omega$  zu vergrössern. Der Widerstand eines Drahtes von 1 m Länge und  $1 \text{ mm}^2$  Querschnitt ( $10^4 \sigma$ ) ergibt sich demnach zu  $2,31 \Omega$ . Das Leitvermögen von  $\text{PbO}_2$  beträgt mithin *fast die Hälfte* von dem des Quecksilbers; es konnte keine andere Verbindung ermittelt werden, die die Elektrizität ebensogut leitet. Ja, auch dem Graphit, sowohl in pulverförmig gepresster, als in fester Form ist das Superoxyd vielfach überlegen.

Für die gleichmässig dichte Ausbildung der Stromlinien bei den elektrolytischen Processen im Accumulator ist das

des elektrischen Ofens, die Construction des in Fig. 3 abgebildeten Bügels, sowie für eine Reihe von Hilfeleistungen bei Ausführung dieser Untersuchung verpflichtet.

1) A. Kirchknopf, vgl. J. F. Weyde, Elektrotechn. Zeitschr. 13. p. 657. 1892.

hervorragende Leitvermögen dieser Bleiverbindung von grosser Bedeutung. Man wird auch darauf hinweisen müssen, will man alle Merkmale aufzählen, die dem Blei die Eignung zum Accumulatormetall geben.

Der Temperaturcoefficient wurde durch Eintauchen in sublimirende Kohlensäure bestimmt. Der Widerstand fiel beim ersten Versuche von 2,31 auf 2,17  $\Omega$  in der Kältemischung, um dann wieder bei Zimmertemperatur auf 2,30  $\Omega$  zu steigen. Bei einem zweiten Versuche, der an einem anderen Tage angestellt wurde, erhielt man als entsprechende Zahlen 2,37, 2,23 und 2,39  $\Omega$ . Aus diesen beiden Versuchen ergibt sich für das Leitvermögen von  $\text{PbO}_2$  und seine Abhängigkeit von der Temperatur die Gleichung

$$10^4 \sigma_t = 2,3 [1 + 0,00065 t].$$

Der Temperaturcoefficient ist zwar noch merklich *positiv*, steht aber noch hinter jenem von gepresstem Platinmohr (0,0015) zurück.

*Mangansuperoxyd* ( $\text{MnO}_2$ ) zeigt ein völlig anderes Verhalten als das eben besprochene Superoxyd. Die Leitfähigkeit steht der Grössenordnung nach auf der Stufe des gereinigten Russes, der Temperaturcoefficient ist *negativ* und gross. Einige Zahlenangaben sollen die Behauptung bestätigen.

Als Stromquelle diente Gleichstrom von 6 Volt Spannung; der Vergleichswiderstand in der Brücke betrug 500  $\Omega$ . Einen Tag nach der Zusammenstellung fanden sich folgende Widerstände bei Zimmertemperatur:

$$W = 313,2 \Omega, \quad X_1 = 118,0 \Omega, \quad X_2 = 136,0 \Omega.$$

Im weiteren Verlauf traten bei Zimmertemperatur keine wesentlichen Veränderungen ein. In der Kältemischung ( $-80^\circ$ ) ergaben die Messungen:

$$W = 456,0 \Omega, \quad X_1 = 127,0 \Omega, \quad X_2 = 432,6 \Omega,$$

um wieder, auf Zimmertemperatur gebracht, die Werte

$$W = 325,2 \Omega, \quad X_1 = 141,2 \Omega, \quad X_2 = 128,0 \Omega$$

anzunehmen. Auffallend ist die grosse Veränderlichkeit in den Werten von  $X_2$ , also jenes Widerstandes, der an den Pressstempel grenzt. Da möglicherweise eine chemische Umsetzung

in der an den Stempel anliegenden Superoxydschicht durch die Wirkung des Stromes eingetreten sein mochte, so wurden die Pole vertauscht. Es ergab sich bei Zimmertemperatur

$$W = 324,6 \, \Omega, \quad X_1 = 148,2 \, \Omega, \quad X_2 = 137,2 \, \Omega,$$

und bei  $-80^\circ$ :

$$W = 456,0 \, \Omega, \quad X_1 = 128,3 \, \Omega, \quad X_2 = 407,5 \, \Omega.$$

Der Widerstand  $X_2$  hat sich somit in gleicher Weise wie vorhin verändert. Es ist möglich, dass der Widerstand an den Stellen, wo das Pulver dem grössten Drucke unterworfen ist, von der Temperatur am meisten beeinflusst wird.

Die Länge der Säule betrug 1,1 cm, ihr Querschnitt  $0,02 \text{ cm}^2$ , die Masse des Pulvers 0,1832 g. Daraus ergibt sich ein spezifisches Gewicht von 6,2. Der spezifische Widerstand  $10^4 \cdot \sigma = 64\,000 \, \Omega$  ist um ein Drittel grösser als der des gereinigten Russes, welcher zu  $40\,000 \, \Omega$  ermittelt wurde.

*Bleisuperoxydmangansuperoxyd* ( $\text{PbO}_2 \cdot 4\text{MnO}_2$ ). Diese Verbindung wurde nach Angabe von Gibbs<sup>1)</sup> hergestellt, indem in kochende Lösung von überschüssigem  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  Staub von Bleisuperoxyd eingestreut und durch längere Zeit umgerührt wurde. Das als Niederschlag erhaltene Pulver ist dunkler als seine beiden Componenten und enthält einige dunkelblaue Körnchen.

Die Widerstandsmessungen wurden mit Gleichstrom von 2 Volt angestellt. Als Vergleichswiderstand in der Brücke befanden sich  $100 \, \Omega$ . Bei Zimmertemperatur ergaben sich für

$$W = 35,9 \, \Omega, \quad X_1 = 129,2 \, \Omega, \quad X_2 = 8,0 \, \Omega.$$

In der Kältemischung:

$$W = 31,1 \, \Omega, \quad X_1 = 143,2 \, \Omega, \quad X_2 = 8,7 \, \Omega,$$

und abermals bei Zimmertemperatur:

$$W = 36,2 \, \Omega, \quad X_1 = 140,0 \, \Omega, \quad X_2 = 9,7 \, \Omega.$$

Ganz ähnlich fielen die Ergebnisse bei Wiederholung des Versuches aus. Da der Querschnitt der Superoxydsäule gleichfalls  $0,02 \text{ cm}^2$  betrug, so ergibt sich für den spezifischen

1) Gibbs, vgl. O. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. III. p. 283. 1898.



Widerstand und seine Abhängigkeit von der Temperatur die Beziehung:

$$10^4 \sigma_t = 7000 [1 + 0,0014 t].$$

In Bezug auf die Grösse des Widerstandes nähert sich diese Substanz mehr dem Mangansuperoxyd, in Bezug auf den Temperaturcoefficienten verhält sie sich wie die Bleisuperoxyd-componente.

*Silberperoxyd* ( $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ) wurde durch Elektrolyse von Silbernitrat zwischen Silberelektroden herzustellen versucht. Da sich das gefällte Peroxyd in Säure wieder aufzulösen scheint, so wurde die Flüssigkeit um die Anode mit Ammoniak versetzt; ferner stand die Kathode in einem Thoncylinder, der verdünnte Salpetersäure enthielt. Diese Maassregel musste getroffen werden, um die Entstehung eines Silberbaumes zu vermeiden. Der erhaltene Niederschlag wurde gewaschen und bei  $30^\circ$  getrocknet. Er hatte in der Flüssigkeit schwarzes Ansehen, im trockenen Zustande war er braun mit einem Stich ins Grüne. Das Oxyd war nicht pulverförmig, sondern bestand aus voluminösen, zäh zusammenhängenden Schüppchen.

Im Hartgummicylinder gepresst, zählte der Widerstand nach *hunderttausenden* Ohm. Als das Oxyd wieder aus dem Cylinder herausgedreht worden war, hatte es Pulverform und war wieder schwarz geworden. Ob man es bei dem Versuche mit der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zu thun hatte, ist recht zweifelhaft. Wird doch ihr Vorkommen überhaupt von einer Reihe von Chemikern in Frage gestellt.<sup>1)</sup>

*Manganheptoxyd* ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ). Diese an Sauerstoff reichste Verbindung entsteht, wenn man fein gepulvertes  $\text{KMnO}_4$  mit concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt. Sie besteht aus Tröpfchen, die durch ihren Glanz an Quecksilber erinnern. Die übrige Flüssigkeit ist zunächst grün, wird aber beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von Wasser bald violett. Die metallisch glänzenden Tröpfchen werden von der umgebenden Flüssigkeit nicht benetzt. Sie wurden in einem Gläschen gesammelt und in eine Kältemischung gestellt, da

1) So hält z. B. O. Sulz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 12. p. 180. 1896) die bei der Elektrolyse von  $\text{AgNO}_3$  bisher als das Superoxyd angesehene Verbindung für das Silbersalz der Uebersalpetersäure.

sie sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Ausstossen von violettem Nebel, der nach Franke aus  $\text{MnO}_3$  besteht, rasch verflüchtigen.

Die in die Substanz getauchten Platinelektroden überzogen sich sofort mit einer nicht leitenden braunen Kruste; waren sie jedoch auf elektrolytischem Wege mit Bleisuperoxyd überdeckt, dann konnte ein Leitvermögen etwa von der Ordnung 5—10 proc. Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Was nun die *Oxyde* im engeren Sinne anbelangt, so muss bemerkt werden, dass die Ausbeute recht gering war. Wie bereits erwähnt wurde, kommen nur dunkelfarbige Verbindungen in Betracht, da unter ihnen allein wenigstens bei normaler Temperatur Elektrizitätsleiter zu finden sind.

*Kupferoxyd* ( $\text{CuO}$ ), *Eisenoxydoxydul* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), *Nickeloxyd* ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ), *Kobaltoxyd* ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), *Uranoxyd* ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), *Molybdänoxyd* ( $\text{Mo}_3\text{O}_8$ ), endlich die niedrigeren Oxydationsstufen von *Mangan* ( $\text{MnO}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), sowie die des Bleies erwiesen sich sämtlich als *Nichtleiter*. Die Prüfung wurde in der Weise vorgenommen, dass die in die Hartgummibehälter gepressten Pulver in einen Stromkreis geschaltet wurden, in der sich eine Stromquelle bis 70 Volt und ein empfindliches Messinstrument befanden.

Mit dem *Kupferoxyd* wurde noch ein anderer Versuch angestellt. Das Pulver wurde in der Gebläseflamme (Leuchtgas und Sauerstoff) zu einer Perle geschmolzen, die von schwarzgrauer Farbe war. Diese Perle zeigte, in den Stromkreis von 70 Volt gebracht, gute Leitung. Nun wurde sie in einem Mörser zerstossen und in der Mühle zu feinem Pulver zerrieben. Das Product war kupferrot. Ein Stift liess sich aus dem Pulver zwar nicht herstellen, allein man konnte es teilweise in einem Bröckel vereinigen. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich nun wieder die Abwesenheit von Leitung; diese trat erst ein, als der Körper auf Rotglut gebracht war; sie wurde dann vom Strom unterhalten. Möglicherweise tritt bei hoher Temperatur die Umwandlung einer nichtleitenden Modification in eine leitende ein, die infolge der Hysteresis nach der Abkühlung bestehen bleibt. Durch den gewaltsamen Eingriff wird aber dem labilen oder metastabilen Gleichgewicht ein Ende bereitet. Ich hätte es vermieden, diese Hypothese

aufzustellen<sup>1)</sup>, wenn nicht Versuche, die im Folgenden zur Sprache kommen werden, gezeigt hätten, dass auch andere Metallverbindungen das Bestreben haben, bei *höherer Temperatur aus einem Gebiete schlechterer Leitfähigkeit in ein solches besserer überzutreten*.

*Cadmiumoxyd* ( $\text{CdO}$ ), ein braunschwarzes Pulver, war aus dem Nitrat dargestellt worden. Die Leitfähigkeit zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Der Widerstand  $W$  veränderte sich nämlich innerhalb 14 Tagen nach dem Pressen nur in den Grenzen 1,385 und 1,400  $\Omega$ , also um ungefähr 1 Proc. Druckvergrösserungen durch Anziehen der Pressschraube hatten keinen Einfluss.

Weder in der festen Kohlensäure, noch in flüssiger Luft zeigt sich eine Veränderung des Widerstandes. Die Gleichung für den spezifischen Widerstand ist:

$$10^4 \cdot \sigma_t = 280 \Omega.$$

Ein Stäbchen aus dem Material von 2,3 cm Länge und 0,22 cm<sup>2</sup> Querschnitt hatte einen Widerstand von 1,2  $\Omega$ , der zwischen  $-180^\circ$  und  $+200^\circ$  unverändert blieb. Ueber diese letztgenannte Temperatur hinaus fiel der Widerstand rasch, sodass er bei  $280^\circ$  nur mehr 0,47, bei  $300^\circ$  0,26, bei  $400^\circ$  0,11  $\Omega$  betrug. Kühlt man nun den Stift auf Zimmertemperatur ab, so findet sich nur mehr ein Widerstand von 0,060  $\Omega$  vor. Dieser verändert sich mit der Temperatur linear nach der Gleichung  $10^4 \sigma = 55 \cdot [1 + 0,001 t]$ , wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht:

$t^\circ$	$w_t$ (beob.)	$w_t$ (ber.)	$t^\circ$	$w_t$ (beob.)	$w_t$ (ber.)
22	0,0600	0,0590	300	0,0745	0,0750
100	0,0628	0,0635	350	0,0773	0,0779
200	0,0703	0,0692	400	0,0815	0,0808
240	0,0721	0,0715	450	0,0848	0,0837
270	0,0733	0,0733	22	0,0575	0,0590

Da das Cadmiumoxyd den Chemikern als ein auch bei sehr hoher Temperatur beständiger Körper gilt — erst bei

1) Es müsste nämlich erst nachgewiesen werden, dass beim Glühen keine oberflächliche Reduction des Kupferoxydes eintritt, wodurch die Perle eine leitende Schale erhielte.

Gelbglut entwickelt es Dämpfe —, so dürfte wohl der Schluss gestattet sein, dass hier eine Umwandlung aus einer Modification, die schlechter leitet und deren Leitvermögen von der Temperatur unabhängig ist, in eine andere von besserer Leitfähigkeit und „metallischem“ Temperaturcoefficienten stattgefunden hat. Der Umwandlungspunkt wird wohl nicht genau zu bestimmen sein. Anzunehmen ist, dass er in der Nähe von  $200^{\circ}$  liegt.

Ein von allen übrigen Verbindungen abweichendes Verhalten zeigt *Quecksilberoxydul* ( $\text{Hg}_2\text{O}$ ), gleichfalls ein schwarzes Pulver. Es scheint zum Teile beim Pressen Sauerstoff abzugeben, da am trichterförmigen Rande des Hartgummicylinders winzige Kügelchen von Quecksilber sichtbar werden. Uebrigens soll dem  $\text{Hg}_2\text{O}$  schon von Haus aus  $\text{HgO}$  und  $\text{Hg}$  beigemengt sein.<sup>1)</sup>

Den Strom lieferte ein Accumulator, der Vergleichswiderstand betrug  $10\ \Omega$ , der Widerstand  $W$  wurde diesmal durch directe Einschaltung der mittleren (parasitischen) Elektroden in den Brückenweig ermittelt. Unmittelbar nach der Zusammenstellung ergab sich für  $W$   $9,23\ \Omega$ , ein Wert, der sich gut erhielt. In der Kältemischung ( $-80^{\circ}$ ) fiel der Widerstand auf  $2,25\ \Omega$  herab, also auf den vierten Teil des Wertes, der bei normaler Temperatur gefunden worden war. Dabei konnte beobachtet werden, dass die bedeutende Widerstandsänderung nicht allmählich, sondern mit einem Ruck erfolgte. Um sich über die Erscheinung ein Urteil bilden zu können, wurden in regelmässigen Zwischenräumen Messungen vorgenommen von dem Zeitpunkte (0 Min.) an, wo entweder die Presse aus dem Vacuumbecher entfernt oder in ihn versenkt worden war. Es ergab sich:

Die Presse aus der Kältemischung entfernt:

0 Min.	2,31 $\Omega$	13 Min.	9,72 $\Omega$
4 „	2,58	20 „	9,86
6 „	3,16	25 „	9,90
7 „	5,21	40 „	9,94
8 „	9,68		

1) O. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. (II) 2. p. 839. 1894.

## Die Presse in die Kältemischung versenkt:

0 Min.	9,94 $\Omega$	4 Min.	2,72 $\Omega$
1 "	9,94	5 "	2,58
2 "	9,49	6 "	2,51
3 "	4,41	25 "	2,47

## Die Presse aus der Kältemischung entfernt:

0 Min.	2,47 $\Omega$	5 Min.	3,05 $\Omega$
1 "	2,58	6 "	4,24
2 "	2,59	7 "	10,00
3 "	2,69	8 "	10,00
4 "	2,88	10 "	10,08

C. L. Weber<sup>1)</sup> hat gefunden, dass festes Quecksilber das vierfache Leitvermögen von flüssigem besitzt. Hält man sich an diese Thatsache, so ist es nicht schwer, die sprungweise Aenderung im Leitvermögen der „Verbindung“ zu erklären. Die Leitung wird eben nur von den Quecksilberärdchen übernommen, die die Säule der Länge nach durchsetzen. Bei der Temperatur, bei der das Metall aus dem einen Aggregatzustand in den anderen übergeht, findet der Widerstandssprung statt. Die Temperatur, bei der der Uebergang eintritt, wird trotz des grossen Druckes, unter dem das Quecksilber steht, nicht sehr weit entfernt von seinem normalen Schmelzpunkte liegen.

## 2. Das Verhalten von Metallsulfiden.

Unter den dunkelfarbigen Pulvern sind *Kobaltsulfid* ( $\text{CoS}$ ), und *Antimonglanz* ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter der Elektrizität. Als schlechte Leiter erwiesen sich *Nickelsulfid* ( $\text{NiS}$ ), *Schwefeleisen* ( $\text{FeS}$ ) und das *amorphe Bleisulfid* ( $\text{PbS}$ ). Gut leiteten unter allen Verhältnissen die beiden *Schwefelkupfer* ( $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{CuS}$ ) und *Molybdänglanz* ( $\text{MoS}_2$ ), während *Quecksilbersulfid* ( $\text{HgS}$ ) in seiner schwarzen Modification, *Bleiglanz* ( $\text{PbS}$ ) und *Silbersulfid* ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), sowohl als Glanz, als auch in seinem amorphen Zustande, schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur gutes Leitvermögen erhielten.

Aus den beiden Kupfersulfiden wurden Stäbchen von 0,22 cm<sup>2</sup> Querschnitt und 1,5 bis 2,5 cm Länge hergestellt.

1) C. L. Weber, Wied. Ann. 25. p. 245. 1885. Auch Cailletet u. Bonty, Compt. rend. 100. p. 1188. 1888; L. Grunmach, Wied. Ann. 87. p. 514. 1889 fand die Widerstandsänderung beim Schmelzen geringer.

Das Stäbchen von der Zusammensetzung CuS zeichnet sich durch sein metallisch glänzendes Dunkelblau aus. Es leitete um ein Mehrfaches besser als ein gleiches Stäbchen aus  $\text{Cu}_3\text{S}$ , dessen Oberfläche metallisch grauen Glanz besass. Die Messungen wurden mit der in Fig. 3 dargestellten Vorrichtung ausgeführt.

$\text{Cu}_3\text{S}$  zeigte zwischen den im Abstände von 1 cm befindlichen Platinschneiden zunächst einen Widerstand von  $0,0577 \Omega$  bei  $15^\circ$ . Bei der Erwärmung blieb der Widerstand vorerst unverändert bis zu einer Temperatur von  $90^\circ$ , um darüber hinaus langsam abzunehmen. So ergab er sich bei  $105^\circ$  zu  $0,0570$ , bei  $200^\circ$  zu  $0,0534 \Omega$ . Kühlt man den Körper wieder auf Zimmertemperatur ab, dann erhält man einen etwas kleineren Widerstand als vor dem Erwärmen. Von nun an ist der Temperaturcoefficient positiv geworden, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht. Es fand sich bei

245°	0,0555 $\Omega$
15	0,0503
245	0,0555

Daraus ergibt sich unter Voraussetzung linearer Veränderung mit der Temperatur für den spezifischen Widerstand

$$10^4 \sigma = 110 [1 + 0,0005 t].$$

Es scheint sich ein ganz ähnlicher Vorgang abzuspielen wie bei Cadmiumoxyd. Gestaltet sich schon bei dieser Verbindung die Untersuchung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur recht heikel, so gilt dies in erhöhtem Grade von CuS. Ein Stäbchen hatte zwischen den zwei im Abstände von 1 cm befindlichen Platinschneiden  $0,0190 \Omega$  bei  $15^\circ$ ,  $0,0143 \Omega$  bei  $250^\circ$ . Wieder auf Zimmertemperatur gebracht, zeigte es nur mehr  $0,0023 \Omega$ . Aus diesem letzten Werte würde sich ein spezifischer Widerstand

$$10^4 \sigma = 5$$

ergeben. Dem Cuprisulfid wäre demnach in Hinsicht auf die Güte seiner Leitfähigkeit unter den Metallverbindungen die zweite Stelle einräumen.

*Molybdänglanz* ( $\text{MoS}_2$ ) hatte die Form von dünnen, glimmerartig spaltbaren Plättchen, die sich etwas fettig anfühlten.

Die metallisch grauschwarz glänzenden Plättchen unterhielten die Stromleitung. Genauer wurde das Verhalten nicht untersucht.

Eine um so grössere Aufmerksamkeit wurde dagegen dem *Bleiglanz* (PbS) zu teil. Das Mineral war in schönen Stücken aus Freiberg i. S. bezogen worden. Die ersten Versuche mit dem geschlämmten Pulver wurden mit Hilfe des Hartgummi-behälters angestellt. Zu den Messungen dienten Wechselstrom und Telephonbrücke, als Vergleichswiderstand 500  $\Omega$ . Ich teile im Nachstehenden das Versuchsprotokoll mit.

		$W$	$X_1$	$X_2$
30. VI. 1900	10 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	411,6 $\Omega$	58,8 $\Omega$	51,2 $\Omega$
	11 30	413,2	56,8	50,0

Behälter in die Kältemischung ( $-80^\circ$ ) getaucht: 11<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>.

11 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup>	314,5 $\Omega$	222,7 $\Omega$	141,1 $\Omega$
0 15	283,0	214,0	132,6
0 35	261,4	229,3	127,6

Aus der Kältemischung entfernt: 0<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>.

	4 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup>	554,5 $\Omega$	131,8 $\Omega$	61,1 $\Omega$
1. VII. 1900	12 —	462,6	90,4	53,0
2. VII. 1900	12 —	433,3	79,7	51,0
	4 —	434,0	79,8	51,2

Die Pressschraube angezogen (4<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>). Der Widerstand ist so gross, dass nur  $\frac{1}{6}$ -Umdrehung des Schraubenkopfes möglich war.

4 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup>	408,4 $\Omega$	72,6 $\Omega$	59,4 $\Omega$
5 40	406,4	71,8	51,7

Behälter in die Kältemischung getaucht: 5<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>.

6 <sup>h</sup> —	345,1 $\Omega$	70,3 $\Omega$	79,5 $\Omega$
6 10 <sup>m</sup>	203,4	176,0	87,3

Aus der Kältemischung entfernt: 6<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>.

	6 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup>	444,7 $\Omega$	137,9 $\Omega$	55,1 $\Omega$
	7 10	488,2	190,2	51,6
	8 10	502,5	200,5	52,0
3. VII. 1900	10 30	441,9	132,9	51,4

Die Schraube liess sich etwas anziehen:

11 <sup>h</sup> 05 <sup>m</sup>	431,1 $\Omega$	124,9 $\Omega$	52,0 $\Omega$
---------------------------------	----------------	----------------	---------------

Die Ergebnisse lassen sich in folgende Worte zusammenfassen: Unter dem grossen Drucke nimmt der Widerstand  $W$

( $10^4 \sigma$  etwa 90000  $\Omega$ ) in der Kältemischung ab. Wieder auf normale Temperatur gebracht, steigt er zunächst über seinen Ausgangswert hinaus, um dann allmählich wieder auf ihn zurückzukehren. Es scheint sich somit der Körper in Bezug auf sein Leitvermögen in einem *Schwingungszustande* zu befinden. Ein solcher wird sich später unter günstiger gewählten Bedingungen viel schärfer nachweisen lassen.

Neben Druck und Temperatur ist auch die Zeit zu berücksichtigen. Damit gestaltet sich das Problem zu einem sehr verwickelten. Vorversuche hatten ergeben, dass der Widerstand bei höherer Temperatur ganz hervorragend abnimmt. Es schien also ein Minimum des Leitvermögens zu bestehen. Möglicherweise war im Bleiglanz der gesuchte gemischtklassige, d. h. teils metallisch, teils elektrolytisch leitende Körper gefunden. Bei niedriger Temperatur tritt wahrscheinlich die metallische Komponente in den Vordergrund, die elektrolytische zurück, bei hoher Temperatur müsste das Umgekehrte geschehen. Dazwischen mochten ja beide um die Vorherrschaft kämpfen. Eine Vorfrage war vorher zu erledigen. Wie verhält es sich mit der galvanischen Polarisation?

Bei Zimmertemperatur gab das Telephon, bekanntlich der Herold der Polarisation, vollkommen scharfe Minima. Unreinheiten im Ton traten nur bei den durch die Kältemischung erzeugten Temperaturen auf. Diese wurden wohl durch Contactfehler hervorgerufen.

Es möge nun ein Versuch beschrieben werden, der mit einem Krystall angestellt wurde, der zu einem Cylinderchen von 2,5 cm Länge und 0,149 cm<sup>2</sup> Querschnitt geschnitten und geschliffen worden war. Die Spaltflächen des Krystalles befanden sich parallel zur Grundfläche des Cylinders. Mit Hilfe der in Fig. 3 dargestellten Vorrichtung wurde die Untersuchung vorgenommen. Es traten wieder Wechselstrom und Telephon in Verwendung. Der Widerstand  $W$  betrug zunächst 147,5  $\Omega$ , der Ton verschwand nicht vollständig. Als spezifischer Widerstand ( $10^4 \sigma$ ) ergibt sich daraus ein Wert von 206,000  $\Omega$ . Das Leitvermögen des Krystalles würde demnach weniger als die Hälfte des Leitvermögens des gepressten Pulvers betragen. Wenn man bedenkt, dass die Spaltflächen des Krystalles zahlreich und zum Teil sogar mit freiem Auge wahr-



nehmbar sind, so wird man über die Differenz nicht staunen, sondern sie dem grossen Uebergangswiderstande zwischen den einzelnen Flächen zuschreiben.

In der Kältemischung nahm der Widerstand  $W$  aber nicht ab, sondern er *stieg* ganz im Gegensatze zum Verhalten unter grossem Druck auf  $3000\ \Omega$  an; wieder auf Zimmertemperatur gebracht, betrug er zunächst  $212$ , um nach längerer Zeit auf  $202\ \Omega$  herabzusinken. Aehnlich verhielt sich die Widerstandsänderung, als der Krystall zum zweiten Male in die Kältemischung versenkt wurde. Nur war eine weitere Vergrösserung des Widerstandes bei normaler Temperatur eingetreten ( $237\ \Omega$ ), es zeigte sich aber wieder das Bestreben, allmählich auf kleinere Werte herabzusinken; so betrug der Widerstand eine Stunde später nur mehr  $215\ \Omega$ . Für die Untersuchung bei höheren Temperaturen erwies sich das Mineral als unbrauchbar; wenig über  $100^\circ$  zersprang es in Stücke.

Die Prüfung auf Polarisierung geschah mit einem hydraulisch heiss gepressten Stift von  $2,8\text{ cm}$  Länge und  $0,5\text{ cm}^2$  Querschnitt. Er befand sich in aufrechter Stellung im elektrisch zu heizenden Oefchen und war in einen Stromkreis geschaltet, der nebst einem Accumulator noch Rheostatenwiderstand und ein Weston-Voltmeter von  $100\ \Omega$  Widerstand enthielt. Durch den Stift konnte ein Strom bis  $1,5\text{ Amp.}$  geleitet werden, wenn das Voltmeter mit  $\frac{100}{99}\ \Omega$  parallel geschaltet wurde. Mit Hilfe eines Commutators liess sich die Stromrichtung im Stifte umkehren. Eine Wippe ermöglichte es, den Stift sehr rasch aus dem ursprünglichen Stromkreis aus- und in einen zweiten Kreis einzuschalten, der nur ein Spiegelgalvanometer von  $2952\ \Omega$  Widerstand enthielt. Ein Scalenteil des Instrumentes entsprach  $3,54 \cdot 10^{-8}\text{ Amp.}$  Die Schaltung war derartig getroffen, dass die Richtung eines thermoelektrischen Stromes im Galvanometer abhing von der Stellung des Commutators, während die Richtung eines etwaigen Polarisationsstromes davon unabhängig blieb. Das Ergebnis war folgendes. Bei Zimmertemperatur betrug der Widerstand des Stiftes  $34\ \Omega$ , das Galvanometer blieb vollkommen in Ruhe; bei  $100^\circ$  belief sich der Widerstand auf  $10\ \Omega$ , das Galvanometer gab einen Ausschlag von  $92$  Scalenteilen sowohl in der einen, als in der entgegengesetzten Richtung.

Bei  $190^{\circ}$  besass der Stift noch einen Widerstand von  $2,0 \Omega$ , und die Ausschläge am Galvanometer betrugen 322 Striche in der einen, 325 Striche in der anderen Richtung.

Die thermoelektromotorischen Kräfte der Erze sind bekanntlich gross.<sup>1)</sup> Die aus einer starken Kupferlitze bestehende Zuleitung zum oberen Ende des Stiftes ragte aus dem Deckel des Oefchens teilweise hervor; durch die Ableitung der Wärme konnte wohl eine geringe Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Stiftes entstehen und die Ausbildung einer thermoelektrischen Potentialdifferenz ermöglichen. Wesentlich ist hier, dass eine *galvanische Polarisation nicht nachzuweisen* war.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens bei höheren Temperaturen wurde zuerst an einem kleinen cylindrischen Stift, dessen Länge  $0,92$  cm, dessen Querschnitt  $0,138$  cm<sup>2</sup> betrug, untersucht. Auf die galvanisch verkupferten Enden des Cylinderchens waren Platinbleche gepresst.

Der Widerstand betrug bei Zimmertemperatur zunächst  $150 \Omega$ , sank mit steigender Temperatur rasch bis auf  $7,1 \Omega$  bei  $210^{\circ}$ . Wurde nun der Stift im Ofen langsam gekühlt, dann stellte sich der Ausgangswiderstand nicht wieder her, sondern es blieb ein Widerstand bestehen, der kaum halb so gross war. Nach der zweiten Erwärmung auf  $210^{\circ}$  war der Widerstand bei wiederhergestellter Zimmertemperatur abermals kleiner geworden, und diese Erscheinung wiederholte sich noch einigemal, bis endlich ein *stationärer Zustand* eintrat. In der nachstehenden Tabelle ist die Widerstandsänderung ersichtlich gemacht.

Zahl der vorange- gangenen Erwärmungen . . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Widerstand bei $20^{\circ}$ in Ohm . . . .	150	73	42	38	33,3	33,0	33,2	32,8	33,0
Widerstand bei $210^{\circ}$ in Ohm . . . .		7,1	5,7	5	4	2,9		2,7—2,8	

Der stationäre Zustand ist mithin nach der vierten Erwärmung eingetreten. Der Widerstand beträgt dann bei  $20^{\circ}$

1) Schon Seebeck fand, dass Bleiglanz in der thermoelektrischen Spannungsreihe über Wismut steht. Vgl. A. Abt, Ann. d. Phys. 2. p. 266. 1900.

nur mehr ein Fünftel des Ausgangswiderstandes; eine geringere procentuelle Aenderung hat jedoch der Widerstand bei 210° erfahren; nach mehrfachen Erwärmungen beträgt er noch immer mehr als ein Drittel wie bei der ersten Erwärmung.

Der spezifische Widerstand  $10^4$ , war also durch die aufeinanderfolgenden Erwärmungen von seinem ursprünglichen Werte von 220.000  $\Omega$  auf 50.000  $\Omega$  bei Zimmertemperatur gesunken.

Dieses Verhalten ist typisch. Um die Beziehung des Leitvermögens zur Temperatur zu einer regelmässigen zu gestalten, wurden die Stifte daher vorher „formirt“, d. h. mindestens viermal nacheinander auf 200° erwärmt und wieder gekühlt. Eine noch einfachere Methode der Formation bestand darin, die auf über 200° erwärmten Pulver in die heissen Formen zu pressen. Für die Ausführung dieser Versuche bin ich dem Charlottenburger Werk von Siemens & Halske zu Dank verpflichtet.

Die Widerstände waren nun in dem betreffenden Temperaturintervall zuverlässig. So zeigte ein hydraulisch heiss gepresster Stift, der mit Hoffmann'schen Zuleitungen versehen war, eine Länge von 2,8 cm, einen Querschnitt von 0,5 cm<sup>2</sup> und ein spezifisches Gewicht 9 besass, das im Folgenden angegebene Verhalten zur Temperatur. Der Stift zeichnete sich, wie alle aus diesem Material gepressten Formen, durch auffallend schönen Glanz aus.

Obere Grenze der Temperatur:

170°.

21°	44,7 $\Omega$	110°	10,2 $\Omega$
40	31,2	120	8,6
50	25,8	130	7,8
60	21,7	140	6,5
70	18,7	160	4,9
80	16,2	170	3,9
90	13,5		
100	12,0	21	44,7

Obere Grenze der Temperatur:

200°.

23°	42,5 $\Omega$	130°	7,5 $\Omega$
40	31,0	140	6,5
50	26,0	150	5,8
60	21,5	160	4,8
70	18,7	170	4,0
80	16,0	180	3,4
90	13,2	190	2,8
100	12,0	200	2,2
110	10,2		
120	8,6	23	42,2

Wird die Temperaturgrenze von 200° wesentlich überschritten, dann erhält der Stift, wieder abgekühlt, besseres Leitvermögen, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

## Obere Grenze der Temperatur:

250°.

23°	41,7 $\Omega$	140°	6,8 $\Omega$	180°	3,5 $\Omega$	220°	1,4 $\Omega$
100	12,2	150	6,0	190	2,9	240	0,8
110	10,2	160	5,0	200	2,3	250	0,4
130	8,0	170	4,0	210	1,8	23	35,0

Dieses bessere Leitvermögen blieb nun *bestehen*, auch wenn der Stift vorübergehend in die Kohlensäure - Kältemischung getaucht wurde. In der Kältemischung nahm er einen Widerstand von 484  $\Omega$  an. Auf Zimmertemperatur gebracht, sank er wieder auf 35  $\Omega$  herab. Auch in weiteren zehn Tagen unterlag er keinerlei bemerkenswerten Veränderung.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Temperatursteigerung bis 350° oder 450° vornimmt. Oberhalb 250° nimmt der Widerstand nur mehr äusserst langsam ab und von etwa 350° an hat er die Tendenz, wieder anzusteigen. Wird der Stift dann wieder auf Zimmertemperatur gebracht, so ist der Widerstand viel grösser geworden (100  $\Omega$ ). Bleibt er mehrere Stunden sich selbst überlassen, so wächst sein Widerstand noch mehr an, erreicht ein Maximum, um dann langsam, aber beharrlich wieder abzunehmen. So stieg in dem angeführten Beispiele der Widerstand in 2 Stunden auf 109  $\Omega$ , in sechseinhalb Stunden auf 117,5  $\Omega$ . Am nächsten Tage betrug er 116, am darauf folgenden 114  $\Omega$ . Der Bleiglanz befindet sich also wieder in einem Schwingungszustande in Hinsicht auf sein Leitvermögen.

In diesem Zustande sind Temperaturerniedrigungen von grösstem Einflusse; sie bewirken, dass das System aus seiner diesmal unstillen Lage rascher in die stabile zurückkehrt.

Es stieg der Widerstand von 114 bei 20° auf 1500  $\Omega$  bei - 80°, um wieder, auf 20° gebracht, bei 63,7  $\Omega$  wenigstens vorübergehend zur Ruhe zu kommen. Zum zweiten Male in die Kältemischung gebracht, stieg der Widerstand nur mehr auf 960  $\Omega$  an, um bei Zimmertemperatur allmählich auf 52  $\Omega$  herabzusinken. Ein drittes Mal erhielt man bei - 80° noch 600  $\Omega$  und endlich bei Zimmertemperatur (22°) 43,1  $\Omega$ . Das System befindet sich nunmehr im stabilen Gleichgewicht. Die

Uebereinstimmung mit dem Ausgangswerte  $44,7 \Omega$  bei  $21^\circ$  ist eine vorzügliche.

Einen wesentlichen Einfluss auf diese merkwürdige Erscheinung übt die *Dauer* der Erwärmung aus. Es lässt sich nämlich zeigen, dass die Schwingung, in der sich das Leitvermögen befindet, um so rascher abläuft, je kürzer die Erwärmung gedauert hat. Zur raschen vorübergehenden Erwärmung eignet sich ganz besonders die Stromwärme. Man braucht dazu nur den Stift an eine entsprechende Spannung anzulegen, den Strom bis zu einer gewissen Stärke ansteigen zu lassen, ihn zu unterbrechen und nun die Veränderung des Widerstandes während der Abkühlung mit Brückenwalze und Telephon messend zu verfolgen.

Ein Stift (Länge 1,7 mm, Querschnitt  $0,22 \text{ cm}^2$ ), der bereits formirt war und den Widerstand von  $73 \Omega$  besass, wurde an eine Spannung von 13 Volt angelegt. Nach 14 Secunden betrug die Stromstärke 1 Amp., nach 22 Secunden 2 Amp. Der Strom wurde nun geöffnet (0 Min.) und der Widerstand des Stiftes von Minute zu Minute gemessen. Es ergab sich:

1 Min.	22,2 $\Omega$	10 Min.	85,8 $\Omega$
2 "	52,0	15 "	85,0
3 "	72,4	20 "	81,5
4 "	81,1	25 "	78,6
5 "	84,1	30 "	77,3
6 "	85,5	35 "	75,7
7 "	85,8	40 "	74,2

Die rasche Erhitzung gestattet, wie man sofort sieht, einen klaren Einblick in den Verlauf der Erscheinung. Drei Minuten nach Unterbrechung des Stromes war bereits der Ausgangswiderstand wieder hergestellt. Der Stift war zu dieser Zeit noch ziemlich warm. Nach sieben Minuten erreichte der Widerstand einen Maximalwert von  $85,8 \Omega$ , um etwa nach dreiviertel Stunden auf seinen ursprünglichen Wert zurückzukehren.

Derselbe Stift wurde nun, um die Erwärmung zu verlangsamen, an eine geringere Spannung, und zwar von 10,2 Volt gelegt. Die Stromstärke war nach 30 Secunden auf 0,8 Amp., nach 40 Secunden auf 1,6 Amp., nach 50 endlich wieder auf

2 Amp. angestiegen. Nach Unterbrechung des Stromes (0 Min.) ergab sich diesmal:

3 Min.	83,1 $\Omega$	15 Min.	102,6 $\Omega$
5 "	98,8	20 "	99,2
7 "	103,7	35 "	92,3
8 "	104,1	50 "	88,3
9 "	104,1	60 "	87,2
10 "	104,1	80 "	84,0

Die Erscheinung geht dem Sinne nach in gleicher Weise vor sich wie bei der rascheren Erwärmung, der Maximalwert des Widerstandes liegt aber beträchtlich höher (bei 104,1  $\Omega$ ) und der Schwingungsverlauf ist ein wesentlich verzögerter. Nach anderthalb Stunden war das Gleichgewicht noch nicht hergestellt.

Innerhalb der Temperaturgrenzen von 30° und 200° lässt sich, wie bereits mitgeteilt,<sup>1)</sup> die Leitfähigkeit ( $K$ ) eines formirten Stiftes recht gut durch die Formel

$$K = a \cdot T^{\alpha},$$

in der  $T$  die absolute Temperatur,  $a$  und  $\alpha$  Constante darstellen, zum Ausdruck bringen. Fig. 4 stellt die entsprechende Curve dar; die Leitfähigkeit ist auf einen Körper bezogen, dessen Würfel von 1 cm Seite den Widerstand 1  $\Omega$  besitzt. Die Constante  $\alpha$  war zu 6,10 bestimmt worden. Die Mittelpunkte der Kreuzchen geben die Abweichungen der beobachteten von den aus der Gleichung berechneten Werten an.

Wird Bleiglanz in flüssige Luft gebracht, dann steigt der Widerstand zu sehr hohen Werten an. So erfuhr ein formirter Stift von etwa 2 cm Länge und 0,5 cm<sup>2</sup> Querschnitt, der bei 22° einen Widerstand von 28  $\Omega$  hatte, eine Vergrößerung des Widerstandes auf ungefähr 67,000  $\Omega$ .

Wenn man endlich Bleiglanz unter Luftabschluss schmelzt, dann verhalten sich die aus der krystallinischen und blasigen Masse gesägten Stücke schon bei gewöhnlicher Temperatur als sehr gute Leiter der Elektrizität.

Es entsteht nun die Aufgabe, nach einer Erklärung für

1) F. Streintz, Anz. der kaiserl. Akad. d. Wissensch., Nr. 17. 1901.

die eben beschriebenen Erscheinungen zu forschen. Nach den Erfahrungen, die an anderen Metallverbindungen, insbesondere am Cadmiumoxyd, gesammelt wurden, ist es wahrscheinlich, dass sich der Bleiglanz, ähnlich wie sein Bestandteil, der Schwefel, in verschiedenen Modificationen befinde. Wie diese Modificationen zustande kommen, lässt sich natürlich auf Grund des bisherigen Beobachtungsmateriales nicht entscheiden. Wahrscheinlich machen es dagegen die Versuche, dass der Bleiglanz sich bei niedriger Temperatur in einer Phase schlechter

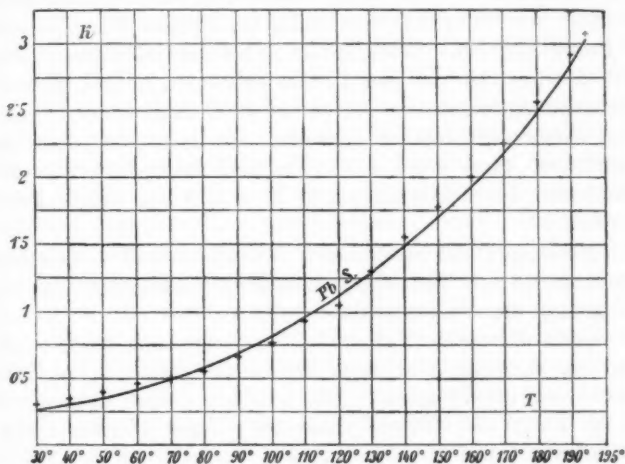


Fig. 4.

Leitfähigkeit, bei höheren Temperaturen bis zu  $300^{\circ}$  in einer Phase guter Leitfähigkeit befindet. Die erste Phase scheint die *stabile* zu sein, die zweite wird man als *metastabile* bezeichnen müssen, da sie infolge der grossen Hysteresis in der dichten Masse den Charakter grosser Beständigkeit besitzt. Lang andauernde oder wiederholte Erwärmungen auf Temperaturen, die  $300^{\circ}$  nicht überschreiten dürfen, nötigen eine stets steigende Zahl von Molekülgruppen, sich an der Umwandlung zu beteiligen. Je grösser die Anzahl der umgewandelten Moleküle in der Volumeinheit ist, desto besser ist das Leitvermögen des Systems

Bei Temperaturen etwa von  $350^{\circ}$  an tritt der Bleiglanz wieder in eine neue Phase von geringerer Leitfähigkeit, die man jedoch als eine *labile* wird ansprechen müssen, da das Bestreben, in das vorhergegangene Gleichgewicht, in dem die *stabile* und *metastabile* Phase coexistiren, zurückzukehren, bei entsprechenden Temperaturniedrigungen sehr deutlich zum Ausdruck kommt. Auch der bemerkenswerte *Schwingungs-*zustand, in den das System gerät, spricht dafür, dass die dritte Phase mehr labiler Natur ist.

Aufzuklären bliebe noch, warum sich der Bleiglanz, wenn er unter sehr hohem Drucke steht, bei niederen Temperaturen in Bezug auf seine Leitfähigkeit gerade entgegengesetzt verhält, als wenn er von dem Drucke befreit ist. Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist leider viel zu dürftig, um einen halbwegs sicheren Schluss zu gestatten. Es möge aber doch der Vermutung Raum gegeben werden, dass das System unter den geänderten Versuchsbedingungen in eine neue, vierte Phase getreten ist.

Messungen der specifischen Wärme und des Volumens bei verschiedenen Temperaturen können wichtige Beiträge zur Aufhellung der Vorgänge liefern.

*Quecksilbersulfid* ( $\text{HgS}$ ) in seiner schwarzen Modification zeigt ein ähnliches Wachstum der Leitfähigkeit mit der Temperatur wie der Bleiglanz. Ein Stift aus diesem Material von 1,7 cm Länge und  $0,22 \text{ cm}^2$  Querschnitt zeigte bei guter Festigkeit schwärzlichen Metallglanz. Die Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur war folgende:

$t$	$W$ in Ohm	$t$	$W$ in Ohm
$16^{\circ}$	41,0	$70^{\circ}$	17,6
$30^{\circ}$	38,9	$80^{\circ}$	15,3
$40^{\circ}$	37,9	$90^{\circ}$	12,0
$50^{\circ}$	35,1	$100^{\circ}$	11,1
$60^{\circ}$	32,3		

Die Telephonminima waren schlecht, die Bestimmungen sind mithin recht ungenau. Oberhalb  $100^{\circ}$  waren fortwährende Stromschwankungen eingetreten, der Widerstand schien wieder zuzunehmen. Bei  $120^{\circ}$  fanden sich ungefähr  $15 \Omega$ , bei  $140^{\circ}$  etwa  $25 \Omega$  vor. Als bei etwa  $200^{\circ}$  der Deckel des Oefchens, an dem der Stift hing, gehoben wurde, zeigte es sich, dass



die Verbindung mit blauer Flamme brannte! Vielleicht könnte man die Aenderung der Leitfähigkeit besser beobachten, wenn man den Stift unter Luftabschluss untersuchen würde.

Die merkwürdigste Verbindung ist unstreitig der *Silberglanz* ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Sein Verhalten wird durch den physikalischen Zustand nicht beeinflusst. Ob das als Niederschlag gewonnene amorphe Pulver, ob das durch Zerreibung eines Krystalles entstandene krystallinische Pulver in Stiftform gepresst wurde, ob endlich die Masse unter Luftabschluss geschmolzen und in Drahtform gebracht wurde, stets zeigte sich dieselbe Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur. Und die war eine geradezu märchenhafte. Vor fünfzig Jahren hat sich Hittorf<sup>1)</sup> mit dem Leitvermögen von Stäben aus Silberglanz beschäftigt und auf die enorme Veränderlichkeit mit der Temperatur aufmerksam gemacht. Hittorf sprach die Vermutung aus, dass es sich dabei um elektrolytische Leitung handelt, da bei höheren Temperaturen das Silber in Form von einzelnen Haaren in der Nähe des negativen Poles ausgeschieden werde. Vor Hittorf untersuchte bereits Faraday<sup>2)</sup> das Schwefelsilber und bezeichnete die Steigerung der Leitungsfähigkeit dieser Substanz durch die Wärme als einen „ausserordentlichen Fall, der im directen Widerspruch steht mit dem Einfluss der Wärme auf metallische Körper, wie er von Humphry Davy beschrieben worden ist“ (§ 432 und § 433). „Das heisse Schwefelsilber leitete stark genug, um, wie ein Metall, helle Funken mit Kohle etc. zu geben (§ 437). Es giebt meines Wissens ausser Schwefelsilber keinen anderen Körper, welcher, solange er heiss ist, hinsichtlich seiner Leitungsfähigkeit für Elektrizität von niederer Spannung mit den Metallen verglichen werden kann und, ganz unähnlich ihnen, diese Fähigkeit beim Erkalten verliert, während sie bei den Metallen im Gegentheil zunimmt. Wahrscheinlich würde man jedoch noch mehrere dergleichen finden, wenn man danach suchte (§ 439).

Mit Recht spricht Hittorf seine Verwunderung darüber aus, dass, „während sonst kein Punkt, der in jenen für den Galvanismus so wichtigen Abhandlungen angeregt wird, un-

1) W. Hittorf, Pogg. Ann., 84. p. 20 ff. 1851.

2) M. Faraday, Pogg. Ann., 31. p. 241 ff. 1834.

erörtert geblieben ist, dieser Gegenstand bis jetzt keine weitere Beachtung gefunden hat“.

Und auch nach dem Erscheinen der Hittorf'schen Untersuchung ist es diesem Gegenstande wieder so ergangen; denn die zwei Physiker, die sich damit beschäftigt haben, Silvanus Thompson und Shelford Bidwell, haben nach einer Bemerkung von G. Wiedemann<sup>1)</sup> nur das Ergebnis von Hittorf „nach 34 Jahren nochmals mitgeteilt“.

Die aus Schwefelsilber gepressten Stifte zeichnen sich gleichfalls durch schönen, etwas dunklen Metallglanz aus. In ihrem Verhalten zur Temperatur zeigt die Verbindung manche Ähnlichkeit mit dem Bleiglanz. Wiederholte Erwärmungen und Abkühlungen haben ein Sinken des Widerstandes bei normaler Temperatur zur Folge. Ein Stift von 2 cm Länge, 0,15 cm<sup>3</sup> Querschnitt und 5,3 spezifischem Gewicht besass unmittelbar nach dem Pressen einen Widerstand von 54,500  $\Omega$  bei Zimmertemperatur. Nach lange andauernder Erwärmung auf 220° betrug der Widerstand noch 27,600  $\Omega$ , nach vielen Erhitzungen sank er allmählich von 21,700 bis auf 12,700  $\Omega$  herab. Die ausserordentliche Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur macht die Bestimmungen unsicher, da die geringste im Körper entwickelte Stromwärme den Widerstand bereits bedeutend herabsetzt. Man darf also nur sehr schwache Ströme in Anwendung bringen.

In Fig. 5 ist der Zusammenhang zwischen Temperatur und Leitfähigkeit durch eine Curve dargestellt; sie erinnert durch ihren äusserst steilen Verlauf an die Zunahme der Reactionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

Bei 100° zeigte der Stift einen Widerstand von 3000 bis 1000  $\Omega$ , bei 150° einen solchen von 400—150  $\Omega$ , je nachdem er zum ersten oder zweiten Male erwärmt wurde. Bei 220° betrug der Widerstand nur noch 1—0,2  $\Omega$ , um von 230° aufwärts kaum mehr nachweisbar zu sein!

Legt man einen Ag<sub>2</sub>S-Stift an eine entsprechende Spannung, so zeigt ein in den Stromkreis geschaltetes Ampèremeter zunächst nur einen äusserst schwachen Strom an. Trotzdem genügt die anfänglich geringe Stromwärme, um den Stift all-

1) G. Wiedemann, *Elektricität* 1. p. 548. 1893.

mählich auf höhere Temperatur zu bringen. Der Strom steigt langsam an bis zu einer gewissen Grenze, über die hinaus plötzlich eine so ausgezeichnete Leitfähigkeit entsteht, dass der Effect im Messinstrumente ganz derselbe ist wie bei Kurzschluss. Leitet man durch einen dauernd auf  $220^{\circ}$  gehaltenen Stift Gleichstrom von 1 Ampère mehrere Stunden lang, so kann man keine Zersetzungproducte nachweisen. Der Stift bleibt

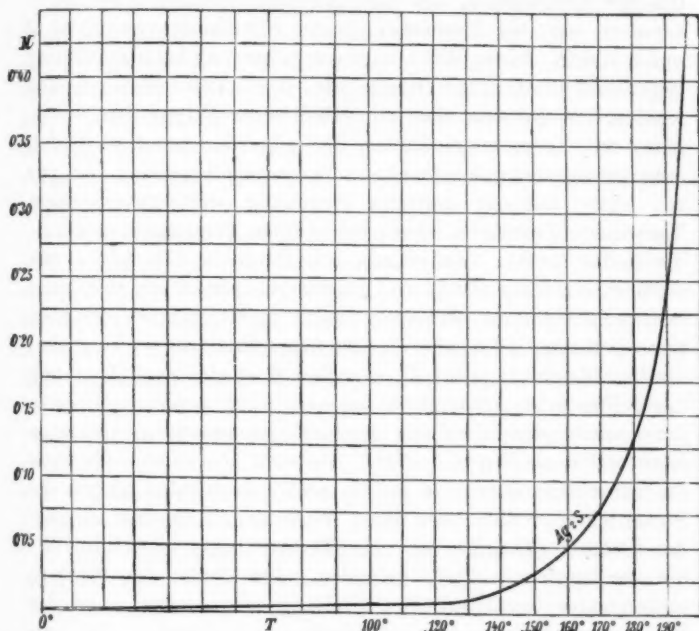


Fig. 5.

völlig unverändert. Wird er wieder abgekühlt, so biegt er sich, vorausgesetzt, dass er vorher schon einigen Erwärmungen ausgesetzt war, auf einen entsprechenden Widerstand. Nach dem Faraday'schen Gesetze hätte die gesamte Menge des im Stifte enthaltenen Silbers längst ausgeschieden sein müssen, wäre die Stromleitung auf elektrolytischen Wege zustande gekommen. Und doch treten im Silberglanz Kräfte auf, die eine Ähnlichkeit mit der galvanischen Polarisation besitzen. Es

ist mir bei den Widerstandsmessungen mit dem Telephon stets aufgefallen, dass die Minima bei niederen Temperaturen verwaschen, bei hohen Temperaturen jedoch von grosser Schärfe sind. Lässt man nun Gleichstrom durch den Silberglanz fließen, so weicht die Nadel des Messinstrumentes nach dem ersten Ausschlage immer mehr zurück. So vergrösserte sich der scheinbare Widerstand eines Stiftes von 3,0 cm Länge und  $0,5 \text{ cm}^2$  Querschnitt, der mit Hoffmann'schen Zuleitungen versehen war, bei Zimmertemperatur allmählich von  $2,100 \Omega$  auf  $3,700 \Omega$ . Diese Widerstandsvergrösserung kann durch eine gegenelektromotorische Kraft von 0,80 Volt hervorgerufen werden. Wenn man aber mit Hülfe einer Wippe den Silberglanz mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbindet, dann erhält man höchstens zehn Teilstriche Ausschlag, die nur von einer äusserst geringen Spannung weit unter einem Tausendstel herrühren. Auch bei höheren Temperaturen weicht die Nadel zurück. Kehrt man den Strom in Silberglanz um, dann entsteht zuerst ein viel kräftigerer Ausschlag, der meist ruckweise abnimmt. Im Spiegelgalvanometer machen sich aber nur die thermoelektrischen Kräfte bemerkbar, die geringer sind als bei Bleiglanz. Eine Polarisation lässt sich nach Trennung des Stiftes vom Accumulator absolut nicht nachweisen, auch dann nicht, wenn man sich einer elektromagnetisch angeregten Stimmgabel als Wippe bedient. Es sieht also so aus, als wenn im Silberglanz allerdings Kräfte auftreten würden gegen die Stromrichtung, dass aber deren Wirksamkeit an das Fließen des Stromes gebunden ist. Bei Temperaturen oberhalb  $190^\circ$  hat der Spuk sein Ende gefunden. Die Nadel des Weston-instrumentes verändert ihre Stellung nicht mehr, mag der Strom auch beliebig lange durch den Stift fließen. Bei Vertauschung der Stromrichtung ergiebt sich genau wieder derselbe Ausschlag.

In der Kohlensäure-Kältemischung betrug der Widerstand des Stiftes von 3 cm Länge und  $0,5 \text{ cm}^2$  Querschnitt  $12,4 \cdot 10^6 \Omega$ , in flüssiger Luft ungefähr  $10^9 \Omega$ . Der Silberglanz durchläuft mithin in einem Temperaturintervall von nur  $400^\circ$  das ganze Gebiet der Leitfähigkeit.

Der Versuch in flüssiger Luft macht es kaum zweifelhaft, dass Silberglanz in der Nähe des absoluten Nullpunktes der

Temperatur ein vollkommener Isolator der Elektrizität ist. Ich habe daher die Vermutung ausgesprochen<sup>1)</sup>, dass das Gesamtmolecul  $\text{Ag}_2\text{S}$  im Gegensatz zu anderen Verbindungen, z. B. den beiden Kupfersulfiden, keinen Anteil an der Elektrizitätsleitung nimmt. Erst die Beweglichkeit des Metallatoms innerhalb des Moleculs, die von der jeweiligen Temperatur  $T$  bestimmt wird, bringt die Leitung zustande.

Hingegen dürfte dem Bleiglanz, der in flüssiger Luft ein bedeutend grösseres Leitvermögen besitzt, eine wenn auch geringe moleculare Leitfähigkeit beim Nullpunkte kaum abzusprechen sein. Allein mit steigender Temperatur würde auch hier das Metallatom in steigendem Maasse seinen Anteil an der Leitung übernehmen, sodass eine Beschleunigung des Leitvermögens eintritt, auch wenn von den Umwandlungsvorgängen abgesehen wird.

Der Grad der Beschleunigung wird in einer Beziehung zu dem Atomgewichte des Metalles stehen, das in der Verbindung enthalten ist. Verfügen die die Leitung vermittelnden Metallatome über eine geringe Masse, dann müsste der Grad der Beschleunigung ein höherer sein, als wenn die Atome grosse Masse besitzen. Aus diesem Grunde zeigen die Schwefelverbindungen von Blei (Atomgewicht 206,9) und Quecksilber (Atomgewicht 200,3) ungefähr die gleiche Zunahme mit der Temperatur, während die Verbindung mit dem etwa halb so schweren Silber (Atomgewicht 107,9) eine vielfach überlegene Zunahme aufweist.

Von Wichtigkeit zur Prüfung der Hypothese würde es sein, die specifischen Wärmen dieser Körper bei verschiedenen Temperaturen kennen zu lernen. Ebenso könnte das Verhalten zur Wärmeleitung Aufschlüsse geben.

Auch das optische Verhalten (Metallreflexion) der Glanze in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und das noch unbekannte elektrische (Dielektritätsconstante und die Effecte von Hall und v. Ettingshausen-Nernst) verdienen eingehende Untersuchungen.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, dass ein Versuch, eine Aenderung der Leitfähigkeit im magnetischen

1) F. Streintz, l. c.

Felde nachzuweisen, nicht von Erfolg begleitet war. Auch bei Bleiglanz konnte ein derartiger Einfluss nicht festgestellt werden.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse.

Das seinerzeit gesteckte Ziel, unter den Metalloxyden und Metallsulfiden Körper zu finden, die gleichzeitig beiden Klassen der Leiter, der metallischen und der elektrolytischen, angehören, ist nicht erreicht worden. Im Gegenteile zeigte es sich,

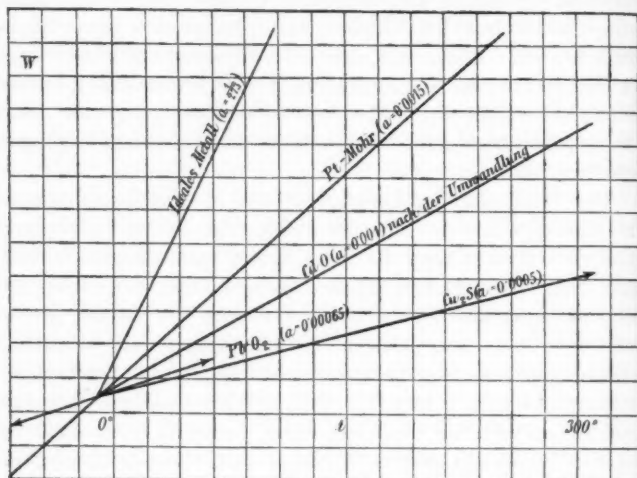


Fig. 6.

dass keinem der untersuchten Leiter elektrolytische Leitfähigkeit zukommt. Die positiven Ergebnisse lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Leiter bei gewöhnlicher Temperatur sind nur jene dunkelfärbigen Verbindungen, die sich unter hohen Drucken ohne Anwendung eines Bindemittels in bestimmte Formen von metallischem Glanz und metallischer Härte bringen lassen.

2. Die Verbindungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur gut leiten, und zwar etwa innerhalb der Grenzen von 2,3—7,000 für  $10^4 \sigma$ , besitzen positiven Temperaturcoefficienten, der jedoch bedeutend kleiner ist als jener der reinen Metalle (vgl. Fig. 6).

3. Die Verbindungen hingegen, deren Leitvermögen bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismässig gering ist, etwa  $10^4 \sigma > 50,000$ , werden von der Temperatur in hohem Grade beeinflusst ( $\text{PbS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{MnO}_2$ ).

4. Allen untersuchten Verbindungen wohnt das Bestreben inne, bei einer für die betreffende Verbindung wahrscheinlich charakteristischen Temperatur aus einem Gebiete schlechterer Leitfähigkeit in ein solches besserer überzugehen.

5. Leitet die höhere Sauerstoff- oder Schwefelstufe einer Verbindung nicht, dann ist auch die niedrigere ein Nichtleiter (Blei- und Mangansauerstoffverbindungen); leitet aber die betreffende Stufe, dann ist die nächst höhere ein besserer Leiter ( $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{CuS}$ ).

Der zuletzt ausgesprochene Satz ist allerdings sehr hypothetischer Natur und müsste erst an einer Reihe von Verbindungen, die aus verschiedenen schwarzen Stufen bestehen, erprobt werden.

Die Untersuchung wurde grossenteils im physikalisch-chemischen Institute der Universität Göttingen ausgeführt. Ich danke nochmals meinem Freunde, Hrn. Prof. Nernst, für die gütige Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts in so reichlichem Maasse zur Verfügung gestellt hat.

(Eingegangen 20. August 1902.)

**7. Ueber das Zeeman-Phänomen;  
von Alfred Färber.**

(Auszug aus der Tübinger Dissertation.)

Die folgenden Untersuchungen haben sich zur Aufgabe gestellt, die Messungen über die magnetische Aufspaltung der Spectrallinien der Herren Runge und Paschen auf absolutes Maass zurückzuführen.

Die Untersuchungen der Herren Preston<sup>1)</sup>, Lord Blythswood und Dr. Merchant<sup>2)</sup>, Reese<sup>3)</sup>, Kent<sup>4)</sup> zeigen, wie aus der aufgeführten Tabelle ersichtlich ist, Abweichungen von ungefähr 3 Proc. und mehr in dem nach H. A. Lorentz constanten Werte  $\Delta\lambda/\lambda^2 H$  für homologe Linien.

$\lambda$	Kent	Reese	Lord Blythswood u. Dr. Merchant	Preston
Zn { 4680,38	16,5	17,0	—	17
4722,26	14,9	15,3	14,95*	14,8
Cd { 4678,37	16,4	17,0	—	—
4800,09	14,6	15,5	—	—

\* Homologe Quecksilberlinie.

Die Zahlen bedeuten hier, wie später, Werte der Grösse  $10^{-5} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}$ , in der die Wellenlängen nach cm und die Feldstärken nach  $\text{cm}^{-1/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-1}$  gemessen sind. Mein Ziel war die genaue Bestimmung der Aufspaltung einiger Linien in genau gemessenem Magnetfelde.

Das Hauptgewicht wurde auf die Linien 4678,37 Cd und 4680,38 Zn gelegt, die als Triplet erschienen und am besten gemessen werden konnten; ausserdem wurden noch Messungen

1) Th. Preston, Phil. Mag. (5) 47. p. 165—178. 1899.

2) Lord Blythswood u. Dr. Merchant, Phil. Mag. (5) 49. 1900.

3) H. M. Reese, Astrophys. Journal 12. p. 120—135. 1900.

4) N. A. Kent, Astrophys. Journal 13. p. 289—319. 1901.



an dem Sextett 4722,26 Zn und 4800,09 Cd und dem Triplet 3261,17 Cd vorgenommen. Hier mögen nur die Linien 4678 und 4680 in den Tabellen angeführt werden.

#### Ausführung der Versuche und Beschreibung der Apparate.

Als Lichtquelle diente der durch ein grosses Inductorium erzeugte, elektrische Funke, welcher parallel zu den Kraftlinien zwischen den Polen eines Elektromagnetes übersprang; am einen Pol war ein Zinkstreifen, am anderen, durch ein Glimmerblättchen isolirt, ein Cadmiumstreifen angebracht, sodass gleichzeitig auf derselben Platte sowohl die Zink- wie die Cadmiumlinien erhalten werden konnten. Damit die Linien ein Maximum der Schärfe zeigten, wurde eine Capacität parallel, eine geeignet abgegliche Selbstinduction<sup>1)</sup> in Serie mit der Funkenstrecke eingeschaltet.

Der primäre Strom zum Inductorium wurde durch 24 Volt erzeugt und war mit einem Motorunterbrecher, der ein beliebiges Reguliren ermöglichte, verbunden.

Der Elektromagnet wurde bei starken Feldern durch 8—10 Amp., bei schwachen durch 2,8—3 Amp. erregt; es wurde also immer nur in der Nähe zweier Feldstärken beobachtet; die eine war im Mittel ungefähr 10500 [C.G.S.], die andere 20000 [C.G.S.].

Die Pole waren mit kreisförmigen Stirnflächen von 0,9 cm Durchmesser versehen.

Ihre Form geht aus beistehender Fig. 1 hervor. Der Polabstand war bei allen hier angeführten Versuchen 0,7 cm. Der Abstand der Pole blieb während der ganzen Untersuchung stets ungeändert.

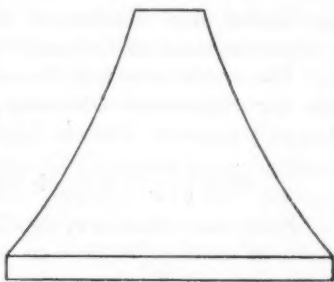


Fig. 1.

1) G. A. Hemsalech, *Compt. rend.* 132. p. 959—962 zeigt, dass eine geeignete Selbstinduction fremde Spectren beseitigt. Ausserdem erzielt man damit eine ausserordentliche Schärfe der Zn- und Cd-Linien selbst bei der grossen Dispersion des hier angewandten Spectrums.

Das Licht gelangte vom Elektromagnet zum Spalt, indem durch eine Linse ein scharfes Bild des Funkens auf dem Spalt entworfen wurde; von dort trafen die Strahlen einen Hohlspiegel, der um seinen halben Krümmungsradius ( $r/2 = 342,8$  cm) vom Spalt abstand und demnach paralleles Licht nach einem Rowland'schen Concavgitter grösster Art, also mit möglichst grossem Auflösungsvermögen, sandte; der Krümmungsradius  $\varrho$  der Gitterfläche war 642,5 cm. Die Beugungsbilder lagen auf einer Curve sechsten Grades, deren Gleichung weiter unten aufgestellt ist. Ein Teil des in Betracht kommenden Zweiges der Curve, eines Ovals, der in der Nähe der Gitternormale lag, wurde empirisch bestimmt. Danach construirte ich eine hölzerne Camera.

Spalt und Gitterfurchen waren beide genau vertical gerichtet, also parallel. Denkt man sich durch den Mittelpunkt des Concavgitters die Horizontalebene gelegt und in dieser Ebene die Hauptnormale gezogen, so gilt für die Beugungsbilder in dieser Ebene bekanntlich die Gleichung:

$$(\sin \varphi + \sin \varphi') \cdot e = \pm m \lambda.$$

[ $\varphi$  Winkel der einfallenden Strahlen,  $\varphi'$  Beugungswinkel,  $e$  Gitterconstante,  $m$  Ordnung des Spectrums,  $\lambda$  Wellenlänge.]

Die vorhin erwähnte Curve sechsten Grades erhält man aus der allgemeinen Gleichung, wie sie z. B. die von Hrn Runge<sup>1)</sup> gegebene Theorie folgert:

$$\cos \varphi \left( \frac{\cos \varphi}{r} - \frac{1}{\varrho} \right) + \cos \varphi' \left( \frac{\cos \varphi'}{r'} - \frac{1}{\varrho} \right) = 0.$$

Setzt man nämlich  $r$ , den Radiusvector nach dem Lichtpunkt, in unserem Falle  $= \infty$  und  $\cos \varphi = \cos \psi = \text{const.}$ , so erhält man mit Weglassung der Striche:

$$-\frac{\cos \psi}{\varrho} + \frac{\cos^2 \varphi}{r} - \frac{\cos \varphi}{\varrho} = 0$$

oder:

$$r = \frac{\varrho \cos^2 \varphi}{\cos \varphi + \cos \psi}.$$

In Punktkoordinaten:

$$\cos^2 \psi (x^2 + y^2)^3 = [\varrho x^2 - x(x^2 + y^2)]^2,$$

eine Curve sechsten Grades.

1) H. Kayser, Handbuch der Spectroskopie p. 456.

Ist  $l$  die Länge der Gitterfurchen, so gilt für den Astigmatismus  $A$  die allgemeine Gleichung:<sup>1)</sup>

$$A = \left[ \varrho - a' + \frac{r'}{r} (\varrho - a) \right] \cdot \frac{l}{\varrho}.$$

Auf unseren speciellen Fall angewendet, erhält man:

$$A = [\varrho - r \cos \varphi - r \cos \psi] \cdot \frac{l}{\varrho}$$

oder

$$= [\varrho - r(\cos \varphi + \cos \psi)] \cdot \frac{l}{\varrho};$$

nun ist:

$$r(\cos \varphi + \cos \psi) = \varrho \cos^2 \varphi,$$

also wird:

$$\begin{aligned} A &= \varrho \cdot (1 - \cos^2 \varphi) \cdot \frac{l}{\varrho}, \\ &= l \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

Für  $\varphi = 0$ , also das Beugungsbild in der Normale, wird  $A = 0$ ; deshalb wurde das Gitter so gedreht, bis die oben erwähnten Linien in möglichster Nähe der Gitternormale lagen; 4678,37 und 4680,38 waren am nächsten, daher auch am besten punktförmig abgebildet, und deshalb zur Messung am besten geeignet.

3261,17 war dritter Ordnung, die anderen Linien zweiter Ordnung. Es wurde 20—30 Min. exponirt, während welcher Zeit sich durch einfache Stromregulirung leicht ein constantes Magnetfeld erhalten liess.

Vor und nach jeder Aufnahme wurde die Intensität des Feldes vorläufig vermittlest der Widerstandsänderung einer Wismutspirale bestimmt, welche von der Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. geliefert worden war.

Der Widerstand dieser Spirale war ausserhalb des Feldes bei 20° C. 6,04 Ohm; die Spirale wurde stets in die Mitte des Feldes so gebracht, dass die Kraftlinien die Ebene der Spirale senkrecht durchschnitten.

1) l. c. p. 463.

Die Widerstände wurden mittels einer Wheatstone'schen Brücke und eines empfindlichen Spiegelgalvanometers gemessen. Das Galvanometer war zum Schutz gegen den nahen, nur  $3\frac{1}{2}$  m entfernten Magnet mit einem starken Eisenmantel umgeben.

Bei den Widerstandsmessungen wurde gleichzeitig stets die Temperatur abgelesen und alle Angaben auf  $20^{\circ}$  C. reducirt. Geringe Temperaturschwankungen bringen nämlich bei starken Feldern erhebliche Widerstandsänderungen hervor. Da nun die Temperatur von Versuchsreihe zu Versuchsreihe wechselte, so war es nötig, die Aenderung des Widerstandes innerhalb der vorkommenden Temperaturgrenzen zu untersuchen. Mit Hülfe der folgenden Tabelle, welche sich daraus ergab, reducirte ich auf  $20^{\circ}$  C.

Versuchsreihe. Starkes Feld.

$t^{\circ}$	$w_H$ Ohm	$t^{\circ}$	$w_H$ Ohm
16,8	12,59	19,1	12,27
17	12,55	20,1	12,20
17,6	12,49	20,7	12,17
18,0	12,45		

Bei schwachen Feldern war bei den vorkommenden Temperaturen keine Correction nötig.

In Tab. 1 sind neun starke Felder, in Tab. 2 drei schwache Felder angeführt, deren Intensität mittels der Spirale vorläufig bestimmt war.

$w_H$  ist der Widerstand im Feld,  $w$  der Widerstand ausserhalb.  $w_H - w/w$  sei zur Abkürzung gleich  $Z$  gesetzt;  $Z$  ist nämlich innerhalb kleiner Bereiche proportional der Feldstärke  $H$ , bei starken Feldern sogar innerhalb grösserer Bereiche.  $\Delta\lambda$  in A.-E. ist der Abstand der äusseren Componenten eines Triplets.

Die Aufspaltung  $\Delta\lambda$  wurde mit Hülfe eines geprüften Comparators gemessen. Da innerhalb kleiner Bereiche  $\Delta\lambda$ , wie die Rechnung zeigt, proportional dem Bogen  $\Delta s$  ist, so kann, sobald der Maassstab  $d\lambda/ds$  bekannt ist, leicht  $\Delta\lambda$  gefunden werden.

Es wurde z. B. auf einer Platte gemessen:

Abstand der Mitte des Triplets 4678

Von " " " Sextetts 4722 . . . . . 18,315 mm

Differenz der Wellenlängen . . . . . 43,890 A.-E.

$$\text{Somit Maassstab: } \frac{43,890}{18,315} = 2,396 \text{ A.-E. pro mm}$$

Abstand der äusseren Componenten des Triplets 4678 0,169 mm

Folglich Aufspaltung:  $\Delta\lambda = 0,169 \cdot 2,396 = 0,405 \text{ A.-E.}$

Tabelle 1.

Starke Felder.

$Z =$	0,9422	0,9889	1,001	1,015	1,087	1,093	1,107	1,117	1,131
$\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$
4678,37	0,7983	0,8387	0,8505	0,8577	0,9222	0,9253	0,9420	0,9522	0,9588
4680,38	0,7984	0,8459	0,8505	0,8600	0,9222	0,9301	0,9425	0,9522	0,9612

Tabelle 2.

Schwache Felder.

$Z =$	0,4163	0,4210	0,4806
$\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$
4678,37	0,4050	0,4050	0,4603
4680,38	0,4074	0,4070	0,4603

Reducirt man alle Aufspaltungen auf  $Z = 1$ , so ergeben die erhaltenen Werte von  $\Delta\lambda$  eine mittlere Abweichung von ungefähr  $\frac{3}{1000}$  bei starken Feldern, bei schwachen Feldern ist sie grösser. Man sieht hieraus bereits, dass  $\Delta\lambda$  proportional mit  $Z$ , also auch mit  $H$  wächst.

Zum Beispiel: Für die Linie 4678 wird auf  $Z = 1$  reducirt:

$$\Delta\lambda = |0,8473| 0,8481 | 0,8496 | 0,8450 | 0,8484 | 0,8465 | 0,8509 | 0,8525 | 0,8478$$

bei starken Feldern.

Aichung der Spirale durch die Messung der Felder in  
absolutem Maass.

Unter den zahlreichen Methoden zur Messung von magnetischen Kraftfeldern habe ich eine von Hrn. A. Cotton<sup>1)</sup> ausführlich beschriebene Methode gewählt, die jetzt erläutert werden soll.

Ein Leiter von der Länge  $l$  cm werde an die zu messende Stelle eines Magnetfeldes von der gesuchten Stärke  $H$  [C.G.S.] senkrecht zu den Kraftlinien gebracht und ein Strom von der Stärke  $i$  Amp. durchgeschickt; er erfährt dann die abstossende Kraft:

$$H \cdot l \cdot \frac{i}{10} \text{ Dynen;}$$

diese Kraft wird gemessen durch  $K$  Grammgewichte, also  $K \cdot g$  Dynen; es besteht also die Gleichung:

$$K \cdot g = H \cdot l \cdot \frac{i}{10},$$

oder:

$$H = \frac{10 \cdot K \cdot g}{l \cdot i} \text{ [C.G.S.]},$$

wo  $g$  die Erdbeschleunigung darstellt. Zu diesem Zwecke wurde auf einen etwa 70 cm langen, rechteckigen Holzstab, dessen Seiten  $AB$  und  $CD$  gut parallel waren, ein dünnes Metallband (Kupfer, später Zinn)  $ABCD$  sorgfältig aufgelegt; das Holz war paraffinirt. Die Enden  $A$  und  $D$  tauchten in mit Quecksilber gefüllte Paraffinnäpfchen, die am oberen Ende des Stabes befestigt waren, und welche die Stromzuführung vermittelten. Es wurden zwei solcher Apparate mit verschiedenen Längen  $BC = l$  zur Messung benutzt.

Der Apparat wurde dann frei beweglich, also vertical am einen Ende des Wagebalkens einer gewöhnlichen Wage aufgehängt, sodass der Leiter  $BC = l$  in der Mitte des Feldes, senkrecht zu den Kraftlinien orientirt war. Die feste Stütze der Wagebalken trug zwei weitere mit Quecksilber gefüllte Näpfe. Diese waren mit den vorher erwähnten durch Bügel

---

1) A. Cotton, Compt. rend. 126. 1898.

aus sehr feinem Kupferdraht in leitender Verbindung. Auf diese Weise konnte die Reibung der Drähte im Quecksilber auf ein Minimum gebracht werden.

Der Strom von der Stärke  $i$  Amp. floss durch ein Präcisions-ampèremeter, das nachträglich mit einem Silbervoltmeter geeicht wurde.

Um die Einflüsse der Anziehungen der Wagebalken durch den Magnet zu eliminiren, wurde zuerst der Elektromagnet erregt und dann der Nullpunkt der Wage bestimmt; hierauf wurde der Strom durch den Leiter  $BC$  geschickt und durch Gewichte der frühere Nullpunkt der Wage hergestellt. Um kleinere Gewichte entbehrlich zu machen, wurde die Stromstärke so lange verändert, bis die Wage auf ihren alten Nullpunkt zurückkam. Der Nullpunkt wurde durch Schwingungsbeobachtungen bestimmt; dabei war oft die Anziehung des Leiters  $BC$  durch die Pole hinderlich, was aber durch leichtes Klopfen auf den Magnet und durch Anbringung einer weiteren Vorrichtung beseitigt werden konnte. Es wurde nämlich am unteren Ende des Stabes  $ABCD$  isolirt vom Metallbände an einem sehr dünnen Platindraht ein Gewicht befestigt, das mit zwei Flügeln versehen war; dieses Gewicht befand sich in destillirtem Wasser und hinderte eine seitliche Bewegung gegen die Pole, verursacht durch die Anziehung der Pole. Bei bestimmter Stromrichtung orientirt sich die Stromfläche von selber so, dass sie möglichst viele Kraftlinien einfasst, also zu ihnen senkrecht steht. Diese Stromrichtung benutzte ich stets.

Die Länge  $l$  wurde als Abstand der Mitten der parallelen Seiten  $AB$  und  $CD$  auf tausendstel Millimeter genau gemessen. Die Messung erfolgte an drei bis vier verschiedenen Stellen, welche nahe dem unteren Ende im Magnetfeld hingen;  $l$  war das arithmetische Mittel aus den gefundenen Zahlen. Für den einen Leiter fand sich:

0,6175 cm  
0,6195  
0,6200

also Mittel:  $l = 0,6190$  cm



Fig. 2.

Der andere Leiter hatte die mittlere Länge:

$$l = 0,4471 \text{ cm},$$

$g$  wurde nach den Messungen des Hrn. Koch<sup>1)</sup> mit 980,9 cm in Rechnung genommen.

Beim Silbervoltameter, welches zur Aichung des Ampèremeters benutzt wurde, führte ich zwei Messungen aus, wovon die eine hier angeführt sei:

Beobachtet mit dem Ampèremeter:	$i$
	0,608
	0,607
	0,609
	0,609
Mittel:	0,608 Amp.

Dauer der Zersetzung: 13 Min. 34 sec.

Tiegel mit Niederschlag:	45,911 g
Tiegel ohne Niederschlag:	45,355 g

Gewicht des Silbers:	0,556 g
----------------------	---------

Also gerechnet:  $i = 0,6099$  Amp.

Die Angaben des Ampèremeters zeigten also eine Abweichung von  $\frac{3}{1000}$ , was durch die zweite Messung auch bestätigt wurde.

Das Verhältnis der Wagebalken war 1,00008, es war also in dieser Hinsicht keine Correction nötig.

Beispiel der Messung eines Feldes. [ $l = 0,6190$  cm.]

Zuerst wurde der Magnet erregt, dann der Nullpunkt der Wage bestimmt; jetzt wurde der Strom durch den Leiter geschickt und 1,50 g aufgelegt; mittels eines Schleifcontactes wurde der Strom langsam verändert und Nullpunktsbeobachtungen gemacht; war der alte Nullpunkt erreicht, so

1) H. R. Koch, Jahreshefte d. Vereins f. vaterl. Naturkunde in Württemb. p. 356—408. 1901.



wurde die Stärke des Stromes abgelesen, sie war 1,180 Amp. Somit

$$H = \frac{10 \cdot 1,50 \cdot 980,9}{0,6190 \cdot 1,180} [\text{C.G.S.}] = 20920 [\text{C.G.S.}].$$

Die Tabellen 3 und 4 zeigen mehrere solcher Messungen:

Tabelle 3.  
Starke Felder.

	$Z$	$i$ Amp.	$K$ g	$H$ [C.G.S.]	$H$ für $Z = 1$ [C.G.S.]
$l = 0,6190 \text{ cm}$	0,9736	1,180	1,50	20 920	21 480
	1,012	1,162	1,58	21 550	21 290
	1,051	0,710	1,00	22 320	21 230
	1,070	0,669	0,950	22 780	21 340
	1,086	1,167	1,70	23 120	21 300
$l = 0,4471 \text{ cm}$	0,8853	0,985	0,850	18 940	21 480
	0,8997	0,958	0,850	19 470	21 640

Also Mittelwert für  $Z = 1$ :  $H = 21\,400$  [C.G.S.].

Tabelle 4.  
Schwache Felder.

	$Z$	$i$ Amp.	$K$ g	$H$ [C.G.S.]	$H$ für $Z = 1$ [C.G.S.]
$l = 0,6190 \text{ cm}$	0,3715	1,229	0,70	9 027	24 300
	0,4153	1,000	0,64	10 160	24 410
$l = 0,4471 \text{ cm}$	0,3698	0,965	0,40	9 096	24 600
	0,4319	1,158	0,55	10 430	24 170

Also Mittelwert für  $Z = 1$ :  $H = 24\,370$  [C.G.S.].

Der kleinere Leiter (0,4471 cm) ergibt ein wenig stärkere Felder. Doch ist die Abweichung so gering, dass die Gleichförmigkeit des Feldes in einem kreisförmigen Querschnitt von 0,6 cm Durchmesser als bewiesen gelten kann.

In Tab. 3 ist der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung  $\frac{7}{1000}$ , des Endresultates  $\frac{3}{1000}$ .

In Tab. 4 ist der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung  $7/_{000}$ , des Endresultates  $4/_{000}$ .

Man sieht aus den Werten für  $Z=1$  von  $H$ , dass in dem Zwischenraum von 12000—24000 [C.G.S.]  $Z$  nicht mehr proportional  $H$  ist. Die der Spirale von Hartmann & Braun beigegebene Curve ergibt:

$$\begin{aligned} \text{für } Z = 0,5 \text{ (also schwaches Feld)} \quad H &= 10\,500, \\ \text{nach Tab. 4 wird} \quad H &= 12\,180. \end{aligned}$$

Bei starken Feldern zeigt die Curve:

$$\begin{aligned} \text{für } Z = 1 \quad H &= 21\,000, \\ \text{während aus Tab. 3} \quad H &= 21\,400 \text{ folgt.} \end{aligned}$$

Ist also der Fehler der beigelegten Aichcurve hier nur  $1,9/_{00}$ , so beträgt er bei schwachen Feldern  $14/_{00}$ .

Die der Theorie gemäss proportional dem Felde stattfindende Aufspaltung der Spectrallinien bestätigt diesen Fehler der Aichcurve der Firma.

Aus den Tab. 3 u. 4 können nun sofort die Felder der Tab. 1 u. 2 berechnet werden; sie sind in den Tab. 5 u. 6 zusammengestellt. Daraus ist der Wert  $\Delta\lambda/\lambda^2 H$  abgeleitet.

Tabelle 5.

Neun starke Felder.

$Z =$	0,9422	0,9889	1,001	1,015	1,087
$H =$	20 160	21 160	21 410	21 730	23 250
$\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$
4678,37	18,09	18,11	18,15	18,04	18,12
4680,38	18,08	18,25	18,13	18,07	18,12

$Z =$	1,093	1,107	1,117	1,131
$H =$	23 370	23 700	23 890	24 190
$\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$
4678,37	18,09	18,16	18,21	18,11
4680,38	18,17	18,15	18,20	18,14

Tabelle 6.  
Drei schwache Felder.

$Z =$	0,4163	0,4210	0,4806
$H =$	10 160	10 260	11 710
$\lambda$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$
4678,37	18,24	18,04	17,96
4680,38	18,33	18,11	17,94

Die Mittelwerte für die beiden Linien sind in Tab. 7 für starke Felder, in Tab. 8 für schwache Felder zusammengestellt.

Tabelle 7.  
Starke Felder.

$\lambda$	Mittelwert von $\frac{\Delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	Mittl. Fehler der einzelnen Beobachtungen	Mittl. Fehler des Endresultates
4678,37	18,12	$\frac{2}{000}$	$\frac{2}{000}$
4680,38	18,14	$\frac{2}{000}$	$\frac{2}{000}$

Tabelle 8.  
Schwache Felder.

$\lambda$	Mittelwert von $\frac{\Delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$	Mittl. Fehler der einzelnen Beobachtungen	Mittl. Fehler des Endresultates
4678,37	18,08	$\frac{8}{000}$	$\frac{5}{000}$
4680,38	18,13	$\frac{1}{00}$	$\frac{7}{000}$

Für die beiden homologen Linien 4678 und 4680 hat man also als Mittelwert:

18,13 bei starken Feldern,

18,11 bei schwachen Feldern.

Der Wert 18,13 hat wohl wegen der grösseren Anzahl von Messungen (9 gegen 3) ein grösseres Gewicht,

Nach dem von den Herren Runge und Paschen<sup>1)</sup> neuerlich mitgeteilten Gesetz, wonach die Aufspaltungen der Linien

1) C. Runge u. F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1902; [Sitzung vom 6. Februar und 10. April 1902].

immer ein gewisses ganzes Vielfaches ein und derselben Zahl sind, wären nun alle anderen Aufspaltungen leicht zu berechnen; der Wert 18,13 der zwei Triplets muss nach Runge und Paschen dem Vierfachen der Zahl entsprechen. Danach müssen die sonst noch vorkommenden Aufspaltungen

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5} \text{ betragen:}$$

$$\begin{aligned} & 2,266 \\ a = & 4,532 = 1 a \\ & 9,064 = 2 a \\ & 13,60 = 3 a \\ & 18,13 = 4 a \\ & 22,66 = 5 a \end{aligned}$$

#### Ergebnisse.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, dass die Aufspaltung der untersuchten Linien proportional dem Felde stattfindet.

Ob diese Proportionalität bei stärkeren Feldern nicht mehr stattfindet, wie es die Arbeiten der Herren Kent und Reese anführen, lässt sich hier nicht sagen, da das stärkste Feld nur 24000 [C.G.S.] war.

Der Wert 18,13 für  $\Delta\lambda/\lambda^2 H$  der Linien 4678 und 4680 scheint nach den aufgestellten Erwägungen einen wahrscheinlichen Fehler von  $\frac{1}{100}$  nicht zu übersteigen. Er scheint genauer als durch die bisher vorliegenden Arbeiten bestimmt zu sein. Unter Zugrundelegung des Wertes 18,13 besäße man ein Mittel, bei gegebener Aufspaltung die Stärke eines Magnetfeldes mit grosser Genauigkeit zu bestimmen.

(Eingegangen 31. August 1902.)

### 8. Zur Demonstration elektrischer Schwingungen; von L. Zehnder.

Die elektrischen Schwingungen haben in neuerer Zeit eine immer grössere Bedeutung erlangt, theils in theoretischer Beziehung, bezüglich ihrer Bestätigung der Maxwell'schen Theorie, theils in praktischer Beziehung, bezüglich ihrer Anwendung auf die Funkentelegraphie, sodass es wohl berechtigt erscheint, der Demonstration derselben — auch in Schulen — eine grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden. In einer Vorlesung über elektrische Schwingungen im letzten Wintersemester und in einem kürzlich stattgehabten physikalisch-mathematischen

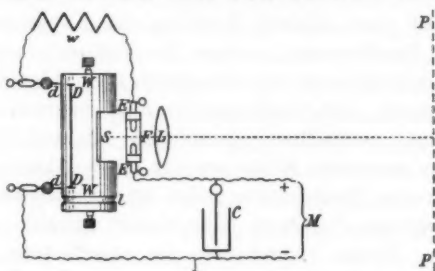


Fig. 1.

 $\frac{1}{7.5}$  natürl. Grösse.

Ferienkursus habe ich nun mehrere objective Demonstrationen elektrischer Schwingungen gemacht, die mir in der gewählten Ausführung nicht nur neu, sondern auch sehr bequem ausführbar erscheinen, weshalb ich dieselben hier kurz beschreiben möchte.

1. Die Versuche von Feddersen<sup>1)</sup> über Kondensatorentladungen lassen sich mit Hülfe eines einfachen rotirenden Spiegels demonstrieren: Eine in Lagern oder Spitzen drehbare cylindrische isolirende Walze *W* (Fig. 1) aus trockenem Holz oder zweckmässiger aus einem guten Isolator, z. B. aus Hart-

1) W. Feddersen, Pogg. Ann. 116. p. 132. 1862.

gummi hergestellt, ist auf einer Seite ausgeschnitten und trägt hier den Spiegel  $S$ . Ein gewöhnlicher gut versilberter etwa 25 qcm grosser Spiegel kann genügen. Dem Spiegel gegenüber ist auf der Walze ein I-förmiger Draht  $DD$  befestigt, der den Stromschluss des Condensators  $C$  in derjenigen Stellung der Walze bewirken muss, in der von der Funkenstrecke  $F$  durch Spiegel  $S$  und Linse  $L$  (13 cm Brennweite) ein scharfes Bild auf dem (durchscheinenden) Papierschirm  $P$  entworfen wird. Demnach stehen dem Draht  $D$  da, wo er kreisförmig gebogen der Walze angepasst ist, zwei Drähte  $dd$ , in isolirenden Stützen verstellbar, gegenüber, sodass sie jenem Drahtstück  $D$  fast bis zur Berührung genähert werden können. Die Funkenstrecke  $F$  wird zweckmässig durch zwei in einem  $\sqcup$ -förmigen Hartgummistück isolirte kurze Eisenstangen  $EE$  (von 0,75 cm Dicke) gebildet, die überall abgerundet und da, wo der Funke entstehen soll, ganz mit Siegelack überzogen sind, bis auf einen kleinen Kreis an der Kuppe von nur  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{4}$  mm Durchmesser, sodass die Funken an einer ganz genau vorgeschriebenen und sich gleich bleibenden Stelle überspringen müssen. Die Funkenstrecke  $F$  ist senkrecht zur Ebene der Zeichnung verstellbar, damit das Funkenbild auf dem Schirm  $P$  an passender Stelle erzeugt werden kann. Je nach den verfügbaren Elektrizitätsquellen und Condensatoren wird die Funkenstrecke  $F$  grösser oder kleiner gewählt, z. B. etwa 0,6—1,0 cm. Daher richtet man sie zweckmässig zum Verstellen in axialer Richtung ein, namentlich in Anbetracht der zu verschiedenen Jahreszeiten verschiedenen Leistungsfähigkeit der etwa zu benutzenden Elektrisirmaschinen. Ein kleiner neben der Funkenstrecke  $F$  angebrachter Schirm blendet die directe Lichtwirkung des Funkens auf den Projectionsschirm ab. Bei  $w$  wird ein geeigneter gut isolirter Widerstand eingeschaltet. Der Condensator  $C$  ist einerseits an die Erde, andererseits an die Funkenstrecke  $F$  angeschlossen, sodass der Entladung die Bahn  $C E F E w d D D d C$  geboten ist. Die Walze  $W$  trägt am einen Ende einen Schnurlauf  $l$  und kann durch irgend einen verfügbaren Rotationsapparat angetrieben werden.

Der in Fig. 1 in  $\frac{1}{7.5}$  natürlicher Grösse gezeichnete Apparat wurde von unserem Institutsmechaniker hergestellt, und zwar

liess ich auf die Eisenstangen  $E$  und auf die Drähte  $d$  Schraubengewinde schneiden, sodass sie durch Drehung in ihren Hartgummistützen axial verschoben werden. Ferner ordnete ich an jenen Stangen  $E$  und Drähten  $d$  gut abgerundete Klemmen an (wie aus der Figur ersichtlich ist), deren Schrauben kugelige Köpfe tragen.

Uebrigens habe ich schon ganz gute Resultate mit einem viel einfacheren Apparat erhalten, bei dem die mit Spiegel und mit I-Drahtstück versehene Holzwalze direct auf die Axe eines kleinen Elektromotors aufgesetzt war. Den beiden Enden des Drahtes  $D$  wurden zwei gewöhnliche auf Siegellack isolirt befestigte Leitungsdrähte  $d$  durch passendes Heranbiegen genähert, und die zwei Eisenstangen  $E$  mit angelöteten Leitungsdrähten waren gleichfalls auf Siegellackstangen genügend isolirt in passendem, nicht gar zu kleinem Abstand vor dem rotirenden Spiegel befestigt. Als Elektrizitätsquelle kann irgend eine kräftige Elektrisirmaschine dienen, als Condensator eine Leydener Flasche oder eine Batterie von solchen in Parallelschaltung.

Bei meinen Darstellungen lud ich beispielsweise eine Batterie von vier grossen parallel geschalteten Leydener Flaschen, jede von ungefähr 0,007 Mikrof. Capacität, durch eine Holtz'sche Influenzmaschine  $M$  von 55 cm Scheibendurchmesser. Dabei erhielt ich auf dem in 2 m Abstand vom Spiegel aufgestellten Schirm  $P$  hübsche, in einem grossen Hörsaal sichtbare Entladungserscheinungen (wie sie von Feddersen beschrieben wurden), so oft der Funke sprang, was je nach der mehr oder weniger schnellen Drehung der Maschine in kleineren oder grösseren Bruchteilen einer Minute geschah. Mit nicht-rotirendem Spiegel erhält man das einfache Funkenbild, mit rotirendem Spiegel erscheint dasselbe verbreitert. Schaltete ich



Fig. 2.

bei  $w$  eine etwa 0,3 cm weite, 13 m lange Glasrohrleitung (Biegeröhren durch Gummischläuche  $g$ , Fig. 2, verbunden) ein, die mit schwach angesäuertem Wasser gefüllt war, so sah ich im Funkenbild Partialentladungen, bei nur etwa 6–10 Umdrehungen des Spiegels in der Secunde. Bei genügend ver-

kürzter Rohrleitung (0,25 cm weit und 1,5 m lang) wurden die Entladungen continuirlich. Man erkannte deutlich das fahnenartig ausgeschlitzte rote Funkenende, das von Feddersen zuerst beobachtet wurde. Schaltete ich endlich die Secundärspule eines kleinen Funkengebers (Keiser & Schmidt, 17 cm Abstand zwischen den Secundärklemmen) bei  $w$  als Widerstand mit grosser Selbstinduction in die Leitung ein, so erhielt ich weit auseinandergezogen bei der angegebenen Umdrehungszahl des Spiegels eine Entladungsart, die man nach Feddersen als die oscillatorische deuten mag, oft als ein deutlich sichtbares Band von über 1 m Länge, welches Band fünf und noch mehr Einzelentladungen aufwies.

Mit vier kleinen parallel geschalteten Leydener Flaschen, jede von etwa 0,002 Mikrof. Capacität, bekam ich in derselben objectiven Darstellungsweise, aber in nur 1 m Schirmabstand vom Spiegel, gleichfalls deutlich sichtbar die weit auseinandergezogenen Entladungserscheinungen. Ja schon mit zweien von diesen kleineren Leydener Flaschen liessen sich die Erscheinungen gut objectiv zur Darstellung bringen, wenn auch dabei die Lichterscheinungen weniger hell waren.

2. Die Paalzow'schen Versuche<sup>1)</sup> demonstrire ich mit einer 62 cm langen und durchweg 3,5 cm weiten cylindrischen Geisslerröhre, die neben die etwa 12—13 cm voneinander abstehenden Pole eines kräftigen Hufeisenelektromagnetes gelegt wird. Mit *kleiner* Funkenstrecke im Schliessungsdrahtkreis des Condensators oder *ohne* solche erhält man in der Röhre eine einfach geknickte Funkenbahn, mit passend vergrösserter Funkenstrecke die anderen Erscheinungen, wie sie von Paalzow gefunden worden sind, beispielsweise auch eine doppelte Knickung, hin- und hergehenden Strömen entsprechend.

3. Das Funkenbild kann man sodann in einfachster Weise auseinanderziehen, indem man, nach Analogie mit den Hörnerblitzableitern und -ausschaltern der Elektrotechnik, zwei gebogene Metallstangen (Eisenstangen von 0,6 cm Durchmesser) in verticaler Ebene gut isolirt aufstellt, wobei *aa* (Fig. 3) eine den benutzten Condensatoren und Elektrizitätsquellen entsprechende passende Funkenlänge darstellt (0,6—1,2 cm

1) A. Paalzow, Pogg. Ann. 112. p. 567. 1861.



und mehr). Durch die Erhitzung der Luft im Funkencanal wird dieser nach oben getrieben, die aufeinander folgenden Entladungen erscheinen vertical übereinander und lassen sich auf einen Schirm projiciren, weit herum sichtbar, wenn genügende Capacitäten benutzt werden. Wesentlich stärker wird das Funkenbild auseinandergezogen, wenn man die Luft in der Umgebung der Funkenbahn durch einen grösseren Ventilator kräftig in die Höhe bläst, wie es Klingelfuss<sup>1)</sup> gethan hat.

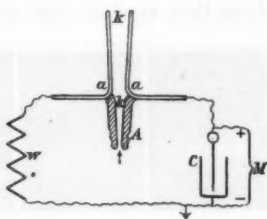


Fig. 3.

Es ist aber wohl einfacher und leichter durchführbar, die beiden Eisenstangen der beschriebenen Hörnerfunkenstrecke zwischen zwei Glasplatten zu kitten oder durch Beilegen von Gummistreifen so zwischen jene zu klemmen, dass ein geschlossener Luftcanal *kk* (Fig. 3) entsteht, in den man durch das Ansatzstück *A* (trockene) Luft einbläst, z. B. mit einem gewöhnlichen Handblasebalg oder sonst mit irgend einem Gebläse. Lädt man die Leydener Flaschen durch den Oeffnungsstrom eines Funkeninductors und wählt man die Funkenstrecke *aa* nicht grösser, als dass bei jedem Oeffnungsstrom noch ein Funke übergeht, so kann man leicht mit der einen Hand den Strom öffnen und zugleich mit der anderen Hand oder mit dem Fuss den Blasebalg zusammendrücken, sodass die Luft unter Druck aus- und durch die Bahn *kk* hindurchströmt, wodurch die Funkenbahn abgeblasen wird.

Fig. 4 zeigt sechs aufeinander folgende photographische Aufnahmen solcher Funkenbilder, jedes derselben erzeugt durch *einmalige* Oeffnung eines Stromes von etwa 20 Amp. in einem Klingelfuss'schen Inductor von 40 cm Funkenlänge unter Einschaltung der oben erwähnten vier kleineren Leydener Flaschen. Der kleinste Abstand *aa* der beiden Eisenstangen betrug 1,2 cm. Zu gleicher Zeit wurde der Strom geöffnet durch rasches Herausziehen eines amalgamirten Kupferstiftes aus Quecksilber und der Blasebalg zusammendrückt, also

1) F. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 5. p. 837. 1901.

Luft durch die Bahn *kk* (Fig. 3) hindurchgeblasen. Die beiden seitlichen schwach hervortretenden schrägen Streifen sind die Abbildungen der schrägen, durch die Funkenentladung beleuchteten Eisenstangen, der Fig. 3 entsprechend. Zwischen diesen sieht man in jedem Funkenbild mehrere Einzelentladungen. Dieselben sind in den beiden Funkenbildern *a* und *c* einander

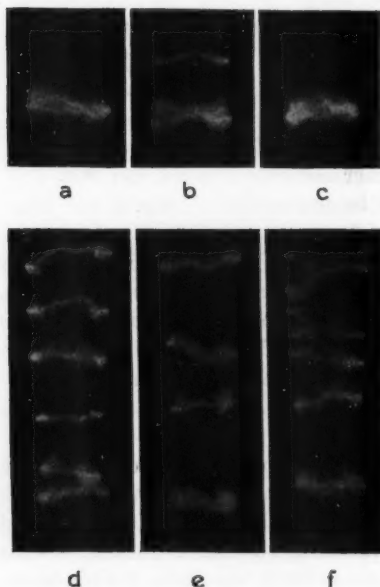


Fig. 4.

so nahe benachbart, dass man nur bei genauerer Betrachtung ihre Anzahl ermitteln kann. Immerhin erkennt man bei *a* deutlich zwei Einzelentladungen, bei *c* drei stärkere und daneben noch schwächere Einzelentladungen. Das Funkenbild *b* lässt (die Reproduktion im Text versagt hier) fünf stärkere Einzelentladungen erkennen, von denen aber zwei Paare nur sehr wenig getrennt sind, und ausserdem noch zwei ganz schwach ausgeprägte Einzelentladungen. Auf den ersten Blick erkennt man in *d* sechs, in *e* vier und in *f* sieben

völlig getrennte Einzelentladungen, zum Teil noch von Nebenentladungen begleitet.

Ich hebe nochmals hervor, dass alle Einzelentladungen jedes einzelnen Funkenbildes in ihrer Gesamtheit nur einem einzigen Oeffnungsstrom des Klingelfuss'schen Funkeninductors ihre Entstehung verdanken. Es kann aber sicher keine Rede davon sein, dass wir hier die Einzelentladungen der oscillatorischen Condensatorentladungen nebeneinander ausgebreitet vor uns haben. Die Schwingungsdauer der letzteren ist viel zu gering, als dass wir durch den mässig starken Luftstrom der benutzten Gebläse die oscillatorische Flaschen-

entladung in dieser Weise auflösen könnten. Vielmehr scheint die Stromlieferung des Inductors so lange anzudauern, dass die Leydener Flaschen inzwischen nicht nur einmal, sondern mehrmals geladen und durch die gebotene Funkenstrecke wieder entladen werden. Auch der ganze Charakter des Entladungsbildes und die unregelmässige Anordnung der Einzelfunken in jedem Funkenbild lässt eher auf Partialentladungen als auf oscillatorische Entladungen schliessen.

Mit einem ganz kleinen Inductor von 10 cm Funkenlänge, welchen mir Klingelfuss, der sonst nur wesentlich grössere Inductoren herstellt<sup>1)</sup>, auf meinen Wunsch eigens für solche Versuche wickeln liess (dafür und für die Ueberlassung dieses

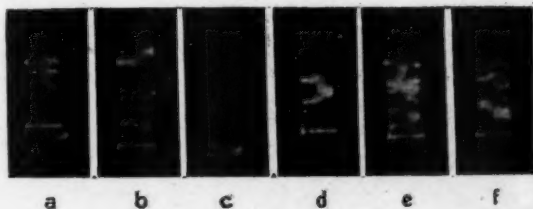


Fig. 5.

kleinen Inductors sei ihm hiermit bestens gedankt), habe ich in einer entsprechend kleineren Hörnerfunkenstrecke (von  $aa = 0,6$  cm kleinstem Abstand der  $0,45$  cm dicken Eisenstangen) ähnliche, aber kleinere Funkenbilder erhalten, wie sie nebenbei in Fig. 5, *a—f* dargestellt sind. Die beiden gebogenen Eisenstangen kittete ich hierbei offen auf eine einzige Glasplatte in der in Fig. 3 angedeuteten Lage. Weil aber die Funkenbilder der Fig. 4 offenbar sehr verschieden starken Luftströmungen im Augenblicke der Stromöffnung ihre Entstehung verdanken, sodass die Einzelentladungen derselben ganz verschieden weit auseinandergezogen wurden, habe ich nunmehr den regelmässigeren und länger andauernden Luftstrom eines Doppelblasebalges (des Glasbläserisches) benutzt. Dagegen liess ich den Luftstrom ganz einfach aus einer unmittelbar unter der Funkenstrecke *aa* angebrachten verticalen,

1) Fr. Klingelfuss & Cie., Elektrotechnische Fabrik in Basel.

genügend weiten Glasröhre in der Richtung  $kk$  (Fig. 3) aufsteigen, ohne denselben weiter zu begrenzen. In der That sind in diesem Fall die sechs Funkenbilder viel gleichmässiger geworden. Man erkennt in jedem derselben eine grössere Zahl von Einzelentladungen, von Partialentladungen, von drei bis zu neun derselben, ganz abgesehen von den kleineren Nebenentladungen. Auch diese Funkenbilder verdanken ihre Entstehung nur einer Ladung jener oben erwähnten vier kleinen Leydener Flaschen durch einen einzigen Oeffnungsstrom.

4. Ferner kann man durch magnetische Kräfte die Funkenbahn ablenken, indem man einen kräftigen Magnetpol unmittel-



Fig. 6.

bar neben die kürzeste Funkenbahn  $aa$  (Fig. 3) bringt, die Magnetaxe senkrecht zu der Zeichnungsebene gerichtet. Bei centrischer Anordnung des Magnetpoles zur Funkenstrecke wird die Funkenbahn nach oben oder nach unten abgelenkt in bekannter Weise, je nach Polart und Entladungsrichtung. Auch in dieser Weise lassen sich die verschiedenartigen Entladungen demonstrieren und untersuchen. Fig. 6,  $a-f$  zeigt einige Entladungen der früher erwähnten vier grossen parallel geschalteten, durch die Influenzmaschine geladenen Leydener Flaschen, unter Einschaltung der Secundärspule des Funkengebers als Widerstand, wie oben beschrieben. Bei  $a$  ist die Funkenbahn nur infolge der Erhitzung der Luft etwas verbreitert, bei  $b, c, d, e, f$  haben wir dagegen fünf magnetisch

abgelenkte Entladungen. Auch in diesen Figuren erkennt man links und rechts die Begrenzung der Funkenbilder durch die schrägen Eisenstangen, auf denen die Spiegelbilder der helleren Lichterscheinungen noch zu sehen sind. Auf diese Figuren gedenke ich in einer späteren Arbeit zurückzugreifen.

5. Für die Hertz'schen Versuche habe ich an der früher von mir beschriebenen Vacuumröhre<sup>1)</sup> auf Drude's persönliche Anregung hin die für die Hertz'schen Funken bestimmten Elektroden *kürzer* gemacht. Es gelang mir, die Länge derselben auf 2,5—3 cm herunterzubringen, bis zu der Stelle, wo dieselben aus der Glasröhre heraustreten. Ausserdem ordnete ich diese Elektroden schräg zu einander an (Fig. 7, Querschnitt der Röhre), anstatt geradlinig wie bei der früher beschriebenen Röhre. Dadurch rücken die Drahtenden da, wo die Elektroden aus der Röhre heraustreten, bis auf 2,5 cm aneinander heran, sodass nunmehr mit dieser Röhre viel kleinere Wellenlängen als mit der früheren gemessen werden können.

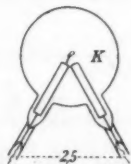


Fig. 7.

6. Diese Aenderung der Elektroden war nicht wohl anders zu erreichen als durch gleichzeitige Vergrößerung der Kugel *K*, in der die Hertz'schen Funken zu stande kommen. Nun zeigte sich aber, dass diese neue Röhre auf Hertz'sche Schwingungen empfindlicher reagiert und unter sonst gleichen Umständen heller leuchtet, als die früher beschriebene. Daher habe ich versucht, die Verteilung der elektrischen Kraft um den Hertz'schen Primärleiter<sup>2)</sup> vermittelst eines kreisförmigen um seine Axe drehbaren Secundärleiters einem grösseren Auditorium dadurch sichtbar zu machen, dass ich die Hertz'schen Funken einfach in dieser Vacuumröhre zu stande kommen liess (ohne Benutzung eines Hochspannungsaccumulators), was vollständig gelang. Bei Abblendung der primären Funkenstrecke sind die secundären Funken auf viele Meter Entfernung deutlich zu sehen und können im verdunkelten Auditorium über 100 Personen gleichzeitig gezeigt werden. Namentlich ist diejenige Hauptlage, in der die Kreisaxe senkrecht

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 77. 1892.

2) H. Hertz, Wied. Ann. 34. p. 155. 1888.

auf der Längsrichtung des Primärleiters steht und durch die Mitte desselben geht, instructiv und hübsch zu demonstrieren. Denn man findet leicht denjenigen Abstand von Primär- und Secundärleiter, in dem die Hertz'schen Funken bei der Drehung des Kreises um  $360^\circ$  zweimal völlig verschwinden, zweimal in maximaler Helligkeit leuchten.

Bei diesen Versuchen verwandte ich einen Hertz'schen Primärleiter mit zwei 105 cm voneinander abstehenden Kugeln von 15,1 cm Durchmesser (Fig. 8), die mit den äusseren Enden zweier runder Messingstäbchen von 0,6 cm Dicke verlötet<sup>1)</sup> waren, während die inneren Enden Kugeln von 2,8 cm Durchmesser

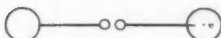


Fig. 8.

trugen, für die Funkenstrecke. Der Secundärleiter war ein Kupferdraht von 0,3 cm Dicke, zu einem Kreis von 58,6 cm Durchmesser gebogen. Auf seine amalgamirten Drahtenden waren ganz kleine Glasröhrchen als Näpfchen gekittet, die mit Quecksilber gefüllt wurden. In diese tauchten die Drähte der oben beschriebenen Röhre, in der die Hertz'schen Funken zu stande kamen. Die Ströme lieferte der eine oder der andere der beiden oben erwähnten Klingelfussinductoren, betrieben durch einen Voltahmunterbrecher bez. durch einen Turbinen-Quecksilberunterbrecher der Allgemeinen Electricitätsgesellschaft. Beispielsweise erhielt ich mit dem 10 cm Klingelfuss-inductor, durch den Turbinenunterbrecher mit 32 Volt und 5 Amp. gespeist, noch ein deutliches gutes Ansprechen der Röhre bei 3,5 m Abstand von Primär- und Secundärleiter durch eine mit Metallbeschlägen versehene Thür hindurch, aber ein helles Leuchten der Röhre, wenn ich jenen Abstand auf 2,5 m verkleinerte, so hell, dass die Erscheinung im Umkreis von mehreren Metern deutlich zu sehen war. Ohne die zwischen Primär- und Secundärleiter befindliche (armirte) Thür liessen sich jene Abstände noch um 0,5 m vergrössern.

7. Mit derselben Röhre lassen sich die Drahtwellen, z. B. in der Lecher'schen Anordnung<sup>2)</sup>, sehr hübsch sogar im

1) Zur Vermeidung innerer störender Reflexionen verwende ich so viel als möglich nur verlötete oder gute Quecksilber-Verbindungen zwischen amalgamirten Drahtenden.

2) E. Lecher, Wied. Ann. 41. p. 850. 1890.

mässig verdunkelten Raum demonstrieren. Zu diesem Zwecke stellte ich einen Primärleiter, wie ihn Hertz zu seinen Strahlen elektrischer Kraft verwandte<sup>1)</sup>, in etwa 3 cm Abstand einen Secundärleiter gegenüber, bestehend aus zwei ebenen Blechen von 20 cm Länge und 6 cm Breite (Fig. 9), an welche die zur Drahtleitung führenden Kupferdrähte angelötet waren. Die Drahtleitung selber, zwei Drähte im Abstand von 5,5–10 cm und 5–6 m lang, machte ich aus dünnem blanken Aluminiumdraht (0,08 cm), der durch Klemmen mit den Kupferdrähten verbunden sein kann. Primär- und Secundärleiter bilden zusammen in dieser Anordnung ein gekoppeltes System von bestimmter Schwingungsdauer. Die zugehörige Wellenlänge findet man im Draht, wenn man einen ganz engen Aluminiumdraht-ring über den unteren jener parallelen Drähte schiebt, in diesen Ring die oben beschriebene Röhre an irgend einer

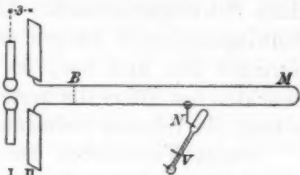


Fig. 9.

nicht zur Hertz'schen Funkenstrecke gehörigen Elektrode, z. B. an der zur Natriumeinführung benutzten Elektrode *N* (Fig. 9) aufhängt und nun die Röhre mit dem Ring längs des Drahtes verschiebt. Man wird dabei sehen, dass in der Schleifenmitte *M* ein Spannungsknoten, bei den Secundärleiterblechen ein Spannungsbauch sich befindet. Beim Verschieben der Röhre erkennt man deutlich das ungleiche Leuchten der Röhre an den verschiedenen Drahtstellen. Die Zunahme des Leuchtens vom Minimum zum Maximum ist eine ganz regelmässige, wenn man, wie oben bemerkt, blanke Aluminiumdrähte verwendet, die überall guten und gleichmässigen Contact mit der Röhren-elektrode geben.

Für kleinere Wellenlängen legt man eine Brücke aus blankem Aluminiumdraht über beide Drähte der Lecher'schen Anordnung in der Weise, dass diese Brücke *bleibenden, sicheren* Contact mit jenen Drähten macht. Dadurch wird die Schwingungsdauer des gekoppelten Systems (Primärleiter + Secundär-

1) H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 769. 1889. Mit demselben Erfolg benutzte ich auch einen um 12 cm längeren Primärleiter.



leiter) verkleinert und bei einer ganz bestimmten Brückenstellung findet man durch Verschieben der Röhre an ihrem Ring nicht nur an der Brücke und in der Schleifenmitte einen Spannungsknoten, sondern auch in der Mitte zwischen denselben einen Schwingungsbauch. Lässt man nunmehr die Röhre im Schwingungsbauch hängen und verschiebt die Brücke um ein Geringes hin und her, so erkennt man an dem stärksten Leuchten der Röhre die beste Brückenstellung, die in der Drahtleitung die reinsten stehenden Wellen zu stande kommen lässt.

Durch Verschieben der Brücke gegen den Secundärleiter hin ergeben sich noch kleinere Wellenlängen und entsprechende stehende Wellen in der Drahtleitung, die mit leichter Mühe rein erhalten werden, wenn man nach dem oben angegebenen Verfahren die Brücke in die günstigste Lage schiebt. Merkt man sich die zuvor ausprobierten Brückenstellungen, so kann man in kürzester Zeit durch Verschieben der Röhre längs eines Drahtes der Schleife (oder zweier Röhren längs beider Drähte) zwischen Brücke und Schleifenmitte auf jedem Draht nicht nur einen, sondern zwei, drei, vier, fünf und mehr ganz deutliche Spannungsbäuche (Maxima) nachweisen, in denen die ganze Röhre ihrer Länge nach hell aufleuchtet, während sie in den Schwingungsknoten (Minima) fast dunkel bleibt.

8. Hertz hat schon das Mittel angegeben, um einen Secundärleiter, Resonator, auf den Primärleiter, Oscillator, abzustimmen durch Veränderung der Capacitäten oder der Selbstinductionen im ersteren oder im letzteren.<sup>1)</sup> Entweder ändert man beispielsweise an einem und demselben Resonator die Capacität oder die Selbstinduction so lange, bis man eine Maximalwirkung des Oscillators auf den Resonator erhält, oder man stellt sich zahlreiche Resonatoren in passenden Abstufungen her und bestimmt denjenigen unter ihnen, der die stärkste Wirkung ergibt. Dasselbe Verfahren ist auf die Oscillatoren anwendbar. Von Bjerknes<sup>2)</sup> und anderen wurden in solcher Weise Resonanzcurven ermittelt.

Bekanntlich sind nun die Hertz'schen Primärfunken in ihrer Wirksamkeit sehr veränderlich. Die Hauptursache dieser

1) H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

2) V. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 74. 1891.



Veränderlichkeit wird zum Teil in der Ungleichheit der Unterbrechungen des primären Inductorstromes, zum Teil in den Veränderungen der Funkenübergangsstellen des Oscillators liegen und sie liess sich bis dahin nicht vermeiden. Daher schien es mir zweckmässig, einen Resonanzapparat zu construiren, mit dem man möglichst rasch und sicher verschiedene Resonatoren unmittelbar nacheinander den Wirkungen des Oscillators aussetzt. Denn nur in diesem Falle kann man hoffen, bei einer und derselben Wirksamkeit des Oscillators denselben auf die verschiedenen Resonatoren wirken zu lassen.

Zu diesem Zwecke befestigte ich eine grössere Zahl geradliniger Resonatorpaare  $RR$  (Fig. 10) verschiedener Länge

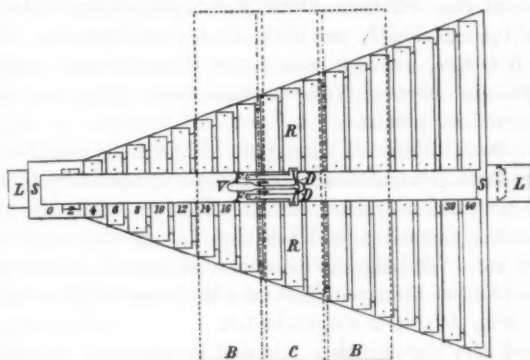


Fig. 10.

nebeneinander auf einem Holzschieber  $SS$ , der sich auf einer prismatisch gehobelten Holzleiste  $LL$  leicht verschieben lässt, so dass jeder einzelne Resonator dem Oscillator rasch unmittelbar gegenüber gestellt werden kann. Die Resonatoren sind alle aus gleichem Zinkblech von 0,075 cm Dicke und 5 cm breit gemacht. Die Längen der einzelnen Paare betragen je 2, 4, 6, 8, 10 bis 40 cm. Allzu scharfe Kanten und Ecken der Bleche habe ich beseitigt. Damit nicht nur die Selbstinduction, sondern auch die Capacität der Resonatoren stufenweise und ganz regelmässig zunehme, sind dieselben auf dem Holzschieber sorgfältig isolirt befestigt. Ein dünnes, auf jeden Befestigungsdrahtstift geschobenes Gummiröhrchen isolirt nämlich diesen von dem Zinkblech.

Wenn jeder einzelne Resonator seine besondere Hertz'sche secundäre Funkenstrecke oder sonst irgend eine Vorrichtung zum Nachweis der elektrischen Schwingungen besässe, so würden die unvermeidlichen Ungleichheiten dieser Vorrichtungen das wirkliche Maximum der Wirkung nicht mit Sicherheit erkennen lassen. Es ist deshalb zweckmässiger, eine einzige solche Vorrichtung fest auf der Leiste  $L$  zu befestigen und dieselbe bei der Verschiebung des Schiebers  $S$  der Reihe nach mit jedem einzelnen Resonatorpaar  $R$  in gut leitende Verbindung zu bringen. Auf der Leiste  $L$  sind daher zwei Hartgummifedern  $FF$  befestigt, die hinten je ein abgerundetes, leicht über die Resonatoren hinweggleitendes Messingbügelchen tragen und federnd gegen die Resonatoren drücken. Diese Messingbügelchen laufen nach vorn in 0,1 cm dicke, an ihren Enden amalgamirte Kupferdrähte  $DD$  aus, auf die enge kurze Glasröhrchen aufgekittet sind. Die in solcher Weise entstandenen Näpfchen werden mit Quecksilber gefüllt.

Mit den Drähten  $D$  kann jede Vorrichtung zum Nachweis der secundären elektrischen Schwingungen verbunden werden, eine Hertz'sche Funkenstrecke, ein Elektrometer nach Bjerknes, ein Thermoelement nach Klemenčič, ein Bolometer nach Rubens etc. Ich habe die oben beschriebene Vacuumröhre  $V$ , mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Richtung der Schwingungen gestellt (Fig. 10), hier eingeschaltet.

Wird nun der Schieber mit den Resonatoren während der Wirksamkeit des Oscillators hin- und hergeschoben, so findet man ein ungleich starkes Ansprechen der verschiedenen Resonatoren auf einen und denselben Oscillator und daher bei entsprechender Grösse des Oscillators für einen bestimmten mittleren Resonator ein Maximum des Funkenspiels. Das Maximum der Wirkung in der Resonatorenreihe ist aber ein sehr breites, weit ausgedehntes; denn jeder Resonator spricht ja auf die Schwingungen des Oscillators mehr oder weniger an. Ausserdem beeinflussen sich die einander ziemlich nahe benachbarten Resonatoren noch gegenseitig, da sie in Zwischenräumen von nur 2 cm voneinander befestigt sind. Es ist unter solchen Umständen manchmal nicht leicht, das wahre Maximum ohne weiteres herauszufinden. Durch Aufstellung von zwei Blechschirmen  $B B$  (Fig. 10) vor dem Resonanzapparat (vom Oscillator

aus gesehen) kann man aber bewirken, dass nur ein schmales, vom Oscillator ausgehendes Bündel elektrischer Kraftwirkung den Resonanzapparat selber trifft, sodass jeweilen nur ein einziger Resonator die vom Oscillator ausgehenden elektrischen Schwingungen in voller Stärke aufnimmt. Durch einen weiteren Blechschirm *C*, der sich *hinter* dem Resonanzapparat befindet, in ganz nahem Abstand von demselben, kann man auch noch die reflectirte Welle auf den Resonator wirken lassen. Mit diesen Mitteln erhält man ein schön ausgebildetes Maximum des Glimmlichtes in der mit den Resonatoren verbundenen Vacuumröhre.

Bei meinen Versuchen hatten die drei aus 0,075 cm dickem Zinkblech hergestellten Blechschirme *BB* und *C* eine Breite von 30 und eine Länge von 130 cm. Die auf der Seite des Oscillators befindlichen Schirme *BB* waren 8,5 cm vor den Resonatoren aufgehängt und sie liessen einen Zwischenraum von 24,5 cm zwischen sich frei; die nämliche Breite besass das Bündel elektrischer Kraftwirkungen. Nach Ebert und Wiedemann<sup>1)</sup> erstreckt sich aber die Schirmwirkung auch noch auf den Raum seitlich vom Schirme, sodass jeweilen nur der mittelste Resonator *R*, der mit der Vacuumröhre in Verbindung stand, kräftig bestrahlt wurde. Der einzelne, durch Reflexion verstärkende Schirm *C* war bis auf 11 cm an die Vacuumröhre herangeschoben.

Einige Versuche mit einem nach Hertz' Angaben hergestellten Oscillator (Fig. 9) mögen zeigen, wie scharf man mit Hilfe dieses Resonanzapparates auf das Maximum der Wirkung einstellen kann. Mit dem kleinen Klingelfussinductor, der durch den Turbinenunterbrecher mit etwa 5 Amp. Strom versehen wurde, erhielt ich Maximalwirkungen des Oscillators auf den in 69 cm Abstand von ihm aufgestellten Resonanzapparat in den Resonatoren 12 und 14 cm so gleichmässig, dass ich bei der Abschätzung der Intensität des Glimmlichtes im *verdunkelten* Raume folgende Einstellungen machte:

Maximalwirkungen bei den Resonatorlängen: 13 13 13 13 13 cm.

In einer anderen Versuchsreihe bei geringerer Stromstärke (3,4 Amp.) waren die Wirkungen geringer und die

1) H. Ebert u. E. Wiedemann, Wied. Ann. 49. p. 32. 1893.

Einstellungen nicht mehr so sicher, sodass ich die Maxima fand bei

14    14    13,5    14    14 cm

Mit einem längeren Oscillator fand ich die Maxima

17    17    16    17    16 cm

und nachdem ich durch zwei aufgeschobene cylindrische Hüllen diesen Oscillator noch weiter verlängert hatte, ergaben sich bei etwas vergrösserter Stromstärke die neuen Maxima

29    29,5    29,5    29    29,5.

Aehnliche Versuchsergebnisse fand ich in grösserer Zahl. Ich gedenke in einer späteren Arbeit auf dieselben zurückzukommen.

9. Der Resonanznachweis gelingt in gleicher Weise, wenn der Oscillator in einem grossen parabolischen Spiegel sich befindet, wie ihn Hertz bei seinen Strahlen elektrischer Kraft verwandte. In diesem Fall kann selbstverständlich der Resonanzapparat in grösserem Abstand vom Oscillator aufgestellt werden. Mit den einfachen Hertz'schen Funken im luftgefüllten Raum, etwa zwischen abgestumpften, einander genügend genäherten Platindrähten, erkennt man die Resonanz ebenfalls. Man findet die gleichen Resonanzlängen, die Beobachtung ist aber hierbei eine bedeutend schwierigere.

10. Wenn man den Resonanzapparat in grössere Nähe des Oscillators rückt, so erhält man bald ein so intensives Glimmlicht in der Röhre, dass man auch diese Resonanzversuche einem grösseren Auditorium in überzeugender Weise demonstrieren kann. Ungleich schöner lässt sich freilich die Resonanzwirkung dem grössten Hörerkreise zeigen unter Heranziehung des Hochspannungsaccumulators<sup>1)</sup>, wenn man in der damals von mir beschriebenen Röhre durch die Hertz'schen Funken die Accumulatorenentladung einleiten lässt. Durch Aenderung des Abstandes von Oscillator und Resonanzapparat findet man bald einen grössten Abstand der beiden, in dem eben nur ein einziger Resonator anspricht. In zunehmend kleineren Abständen sprechen zwei, dann drei, vier, fünf Re-

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 77. 1892.

sonatoren an etc. Immer aber bleibt der mittelste aller an-  
sprechenden Resonatoren der gleiche.

11. Mit der neuen hier beschriebenen Röhre lassen sich  
auch die Hertz'schen Versuche mit Strahlen elektrischer Kraft  
ohne Hochspannungsaccumulator einem grösseren Kreis objec-  
tiv demonstrieren, wenn man die Spiegel einander so nahe  
rückt, dass Oscillator und Resonator nur etwa 4 m Abstand  
voneinander haben, indem in diesem Fall das Glimmlicht  
hell genug ist, um von jedem mit normalen Augen Begabten  
auf mehrere Meter Abstand gesehen zu werden. Ungefähr  
gleich starke Wirkungen wie mit den parabolischen Blech-  
spiegeln nach Hertz'schen Angaben erhielt ich mit kleineren  
parabolischen Spiegeln von nur 41 cm Tiefe und 90 cm Oeff-  
nung, gebildet aus zweimal 17 in zwei Reihen übereinander  
angeordneten, etwa 1 cm voneinander abstehenden Resonatoren  
von 34 cm Länge und 7 cm Breite, unter Verwendung des  
Hertz'schen Primärleiters, sowie zweier Messingbleche von je  
27 cm Länge und 5 cm Breite als Secundärleiter.<sup>1)</sup> Sehr scharfe  
Interferenzen ergeben sich mit diesen Spiegeln bei der Boltz-  
mann'schen Anordnung<sup>2)</sup>, wenn man die Gangunterschiede  
mit den ebenen Spiegeln (Blechtafeln von 2 m Höhe und 1 m  
Breite) herstellt. Ich konnte durch allmähliche Verschiebung  
des einen ebenen Spiegels gelegentlich 15 deutliche aufeinander-  
folgende Maxima (unter Benutzung des Hochspannungsaccu-  
mulators) nachweisen, wobei in der extremen Nahestellung der  
eine ebene Spiegel den anderen so vollständig verdeckte, dass  
von einer geradlinigen Ausbreitung des Strahles nicht mehr  
gesprochen werden kann. Eine Messung des Abstandes der  
äussersten Maxima ergab 440 cm für 14 Maxima, also  
 $440/13 = 33,85$  cm für die halbe Wellenlänge in Luft, in auf-  
fallend guter Uebereinstimmung mit der Länge der Resona-  
toren, 34,0 cm, aus denen die parabolischen Spiegel herge-  
stellt waren.

12. Bei allen diesen Versuchen leistete mir der kleine  
Klingelfussinductor von 10 cm Funkenlänge, den ich eigens  
für dieselben in dieser geringen Grösse verlangt hatte, die

1) Vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 34. 1894.

2) Vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 549. 1893.

besten Dienste. Ich kann daher diesen kleinen Inductor für die objective Darstellung der Hertz'schen Versuche aufs beste empfehlen, um so mehr, als die Klingelfuss'schen Inductoren überhaupt, wenn sie jemals durch unvorsichtigen Gebrauch in ihren Secundärspulen durchschlagen sind, mit leichter Mühe durch einfaches Auskochen wieder in Stand gestellt werden, nach Angabe der Fabrikanten.

13. Wo ich den Hochspannungsaccumulator verwandte, genügten schon 500 Zellen der kleinen Tudoraccumulatoren, wie sie auch in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Verwendung sind. Die in unserem physikalischen Institute

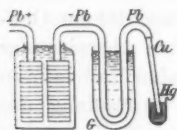


Fig. 11.

aufgestellte Accumulatorenatterie hatte aber denselben Fehler, den ich schon an früher benutzten Batterien hervorgehoben habe. Die an die Bleistangen *Pb* (Fig. 11) angelöteten und in Quecksilber eintauchenden Kupferdrähte *Cu* amalgamirten bez. oxydirteten sich gar bald ihrer ganzen Länge nach,

weil die Schwefelsäure allmählich längs der Bleistangen zu den Kupferdrähten hinüberkroch. Alle paar Monate mussten sie daher erneuert werden. Diesen Fehler hob ich in der einfachsten Weise, indem ich die an den Batterieenden aus den Zellen heraustretenden runden dünnen Bleistangen *U*-förmig krümmte und in ein kleines Glas *G* mit Paraffinöl eintauchen liess, sodass das Ueberkriechen der Säure aus den Elementen zu den Kupferdrähten und zu den Quecksilbernäpfchen nunmehr vermieden ist. Im übrigen ziehe ich bezüglich der Behandlung (Laden, Nachfüllen etc.) den von Klingelfuss nach den von mir angegebenen Gesichtspunkten construirten Hochspannungsaccumulator<sup>1)</sup> vor. Ein solcher Hochspannungsaccumulator blieb beispielsweise in Würzburg über ein Jahr unbenutzt und ungeladen stehen. Als ich ihn hierauf wieder zu laden anfang, traten sofort bei Stromschluss an den Platten aller Elemente Gasblasen auf, gerade so, wie wenn der Accumulator niemals längere Zeit unbenutzt gestanden hätte. Es scheint demnach das Uebergiessen der Säure mit einer dünnen Schicht Paraffinöl die zu starke Sulfatbildung zu verhindern.

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 549. 1893.

14. Auf die Quecksilbercontacte muss bei den Versuchen mit meiner Röhre<sup>1)</sup> und dem Hochspannungsaccumulator grosse Sorgfalt verwendet werden. Wenn solche Versuche nicht gelingen wollen, so kann der Fehler fast nur an den Quecksilbercontacten liegen, die bekanntlich verstauben und dann ganz schlecht werden, besonders wenn sie längere Zeit stromlos bleiben. Gute, sichere Verbindungen, die für solche Versuche unbedingt nötig sind, erhält man wieder, wenn man die Quecksilbernäpfchen sorgfältig reinigt, mit reinem Quecksilber füllt und die in das Quecksilber eintauchenden Drähte so weit als nötig frisch amalgamirt. Sodann ist nach starkem und andauerndem Gebrauch die Jodcadmiumlösung der einzuschaltenden Widerstandsröhren durch frische zu ersetzen. Sind diese Hilfsapparate in tadellosem Zustande, so müssen die Hertz'schen Versuche in objectiver Darstellung mit dem Hochspannungsaccumulator und meiner Röhre überraschend präcis gelingen.

München, Physik. Institut der Universität, August 1902.

*Nachtrag bei der Correctur:* Wenn man auf möglichst einfache Anordnung weniger Wert legt, so gelingt, wie mir P. Drude mitteilt, auch mit meinen alten Röhren die Demonstration der Wirkung eines geradlinigen Erregers durch Glimm-

1) Die in dieser Arbeit beschriebene Röhre II arbeitet besser als die früher construirte Röhre I ohne den Hochspannungsaccumulator, aber weniger gut als jene mit dem Hochspannungsaccumulator. Beide Röhren können vom Glasbläser C. Kramer in Freiburg i. B. unter der Bezeichnung: Röhre I und Röhre II bezogen werden, mit nach Warburg (E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890) elektrolytisch eingeführtem Natrium. Die Natriumeinführung wird für die Folge im hiesigen physikalischen Institute unter meiner Leitung von unserem Präparator vorgenommen, und zwar wird Kramer die Röhren, je nach Wunsch, mit oder ohne Bildung von Natriumstickstoff (gelber, roter, rotbrauner, brauner, blauer bis schwarzer Niederschlag, vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 56. 1894) liefern. Namentlich die den Natriumstickstoff enthaltenden Röhren vertragen keine gar zu starken Ströme, weil sonst das Natrium den Stickstoff wieder frei lässt und der Luftdruck im Innern der Röhre ein zu grosser wird. In solcher Weise unbrauchbar gewordene Röhren können aber von neuem ausgepumpt und auf elektrolytischem Wege wieder mit Natrium versehen werden.



entladung<sup>1)</sup> in der Röhre sehr gut, wenn man sie mit einem Resonator verbindet und die Funkenstrecke des Erregers mit einem Teslatransformator speist. Man kann die Wirkung noch in 8 m Distanz vom Erreger gut nachweisen, auch z. B. die von Hertz gefundenen Gebiete der Circularpolarisation gut demonstrieren. Ferner gelingt so sehr gut die Demonstration stehender Wellen (abwechselnde Lage der Knoten und Bäuche der elektrischen und magnetischen Kraft), die sich vor einer Metallwand, oder (zur Demonstration besser, weil die Zuhörer dann besser es sehen können) vor einem Gitter bilden, wenn als Erreger die von Hertz in einem Hohlspiegel montirte kleine Form gewählt wird (wiederum Speisung mit Teslatransformator). Die Distanz des Gitters vom Hohlspiegel wählt man zweckmässig zu etwa 3 m. — Die Drahtwellenexperimente lassen sich nach Drude auch sehr gut durch Auflegen einer Röhre auf die Drähte oder noch besser mit Hilfe eines kleinen mit der Röhre verbundenen Resonators durch Glimmentladung in der Röhre nachweisen, wenn man einen durch Teslatransformator gespeisten kleinen Blondloterregger benutzt. Es lassen sich 30 Bäuche und 30 Knoten auf dem Drahtsystem nachweisen durch die von P. Drude<sup>2)</sup> beschriebene Anordnung.

1) Vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 87 Fussnote, 1892, und 52. p. 43. 1894.

2) P. Drude, Wied. Ann. 55. p. 633. 1895.

(Eingegangen 11. August 1902.)



9. *Bestimmung der Dielektricitätsconstanten  
von Krystallen mit elektrischen Wellen;  
von W. Schmidt.*

Die von Boltzmann<sup>1)</sup>, Curie<sup>2)</sup> und Grätz u. Fomm<sup>3)</sup> angegebenen Methoden zur Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen erfordern entweder ziemlich ausgedehnte Krystallschnitte oder mit grosser Genauigkeit hergestellte geometrische Körper (Kugeln, bez. Scheiben oder Stäbchen) aus bestem, von Sprüngen und Zwillingsbildungen freiem Material. Bei verhältnismässig wenigen Krystallen wird man nun einer dieser Bedingungen genügen können und, wenn es möglich ist, meistens nur mit erheblichen Schwierigkeiten. Dagegen ist man bei einem grossen Teil von Mineralien in der Lage, aus *einem* Krystalle verschieden orientirte Plättchen von ca. 1 mm Dicke und mindestens 25 mm<sup>2</sup> Oberfläche herauszuschneiden. Bei derartig geringer Materialmenge die Dielektricitätsconstanten mit relativ grosser Genauigkeit zu bestimmen, gestattet die von Drude<sup>4)</sup> ausgearbeitete Methode mit Hülfe elektrischer Wellen. Sie ist in Verbindung mit einem von Starke<sup>5)</sup> angegebenen Verfahren von Loewe<sup>6)</sup> bereits zur Bestimmung des dielektrischen Verhaltens verschiedener Glassorten benutzt worden.

Das Princip der beiden erwähnten Methoden ist kurz

das folgende. — Der Secundärstromkreis II (vgl. Fig. 1) besteht aus dem Condensator *C* und den beiden Drähten *ee*, die sich

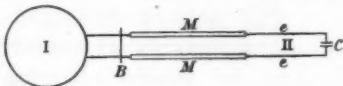


Fig. 1.

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 68. p. 81. 1873.

2) J. Curie, Ann. de Chim. et phys. 6. Serie 17. p. 385. 1889.

3) L. Grätz u. L. Fomm, Wied. Ann. 53. p. 85. 1894; vgl. R. Fellingner, Ann. d. Phys. 7. p. 333. 1902.

4) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. 33. p. 282. 1897; Wied. Ann. 61. p. 466. 1897.

5) H. Starke, Wied. Ann. 60. p. 629. 1897.

6) F. Loewe, Wied. Ann. 66. p. 390. 1898.

posaunenartig in den Röhren  $MM$  verschieben lassen.<sup>1)</sup> Der Secundärkreis II wird mit dem Primärkreis I in Resonanz stehen, wenn das Product aus Capacität und Selbstinduction ein ganz bestimmtes ist. Vergrössert man also die Capacität von  $C$ , so wird man seine Selbstinduction verkleinern, d. h. die Drähte  $ee$  weiter in  $MM$  hineinschieben müssen. Die Verschiebung kann an einem passend angebrachten Maassstab

*A* Condensator mit Aichflüssigkeiten gefüllt.

*B* Condensator mit Aichflüssigkeiten und Krystallplatten gefüllt.

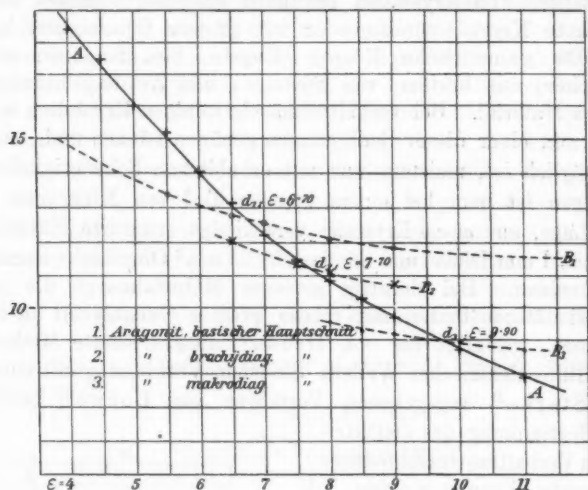


Fig. 2.

abgelesen werden. —  $C$  ist ein Glaskölbchen mit gegenüberstehenden kreisförmigen Elektroden. Füllt man nun in  $C$  verschiedene Flüssigkeiten von bekannten Dielektricitätsconstanten, so lässt sich der Zusammenhang zwischen den Verschiebungen von  $ee$  und den Dielektricitätsconstanten durch die Curve  $A$  darstellen (vgl. Fig. 2), wo die Abscissen die Grössen der Dielektricitätsconstanten, die Ordinaten die auf dem Maassstabe abgelesenen Zahlen bedeuten. Bringt man jetzt nun zwischen die Condensatorplatten einen beliebig gestalteten Körper und

1) Ausführlicheres vgl. P. Drude, l. c.

beschickt das Glaskölbchen der Reihe nach mit denselben Flüssigkeiten, so wird die Curve *A* in die Curve *B* übergehen. Anfänglich wird die Curve *B* sich unter *A* befinden: der eingeschobene Körper vergrössert also die Capacität; später wird *B* über *A* sein: die Capacität ist kleiner wie vorher. Im Punkte *d* schneiden sich beide Curven: an dieser Stelle verändert der eingeschobene Körper die Capacität des Flüssigkeitscondensators nicht, d. h. seine Dielektricitätsconstante ist so gross wie die der umgebenden Flüssigkeit. Die Festlegung eines einzelnen Punktes von *A* oder *B* wird mehr oder weniger ungenau sein, da das zum Nachweise der elektrischen Resonanz benutzte Maximum im Aufleuchten einer sogenannten Zehnderröhre nicht mit grosser Sicherheit zu bestimmen ist, auch wenn man das Mittel aus vielen Ablesungen nimmt. Diese Unsicherheit in der Lage der einzelnen Punkte wird sich beim Ausziehen der ganzen Curven sehr verringern, sodass die Genauigkeit ca. 1—1,5 Proc. beträgt. Da wir nun *d* als Schnittpunkt zweier Curven finden, die jede bis auf mindestens 1,5 Proc. genau sind, so wird der Fehler in den Schlussresultaten im ungünstigsten Falle 3 Proc. betragen. *d* selbst wird sich um so sicherer bestimmen lassen, je grösser der Winkel zwischen *A* und *B* ist, d. h. je besser der untersuchte Körper den Raum zwischen den Condensatorplatten ausfüllt. Denn wird z. B. eine sehr dünne Platte eingeschoben, so wird diese die Capacität kaum verändern; die Curve *B* wird also sehr wenig von *A* verschieden sein, sodass die Lage des Schnittpunktes schlecht zu erkennen ist.

Auf diese Weise findet man die Dielektricitätsconstanten ohne jede Rechnung lediglich durch Betrachtung der empirisch gefundenen Curven. Es ist dies deshalb von grossem Vorteil, weil man bei alleiniger Benutzung der *abgelesenen* Zahlen, wie es Loewe<sup>1)</sup> machte, die diesen anhaftende Unsicherheit aus der Rechnung nicht eliminiren kann.

#### Ursprüngliche Versuchsanordnung. (I.)

Benutzt wurde der von Drude<sup>2)</sup> ausführlich beschriebene Apparat unter Einschaltung eines Teslatransformators, wie dies

1) F. Loewe, l. c.

2) P. Drude, l. c.

kürzlich angegeben wurde.<sup>1)</sup> (Inductorium von 10 cm Schlagweite; Primärspule des Teslatransformators 6 Windungen von 12 cm Durchmesser; Secundärspule 270 Windungen von 6,5 cm Durchmesser; Leydener Flasche 6,5 cm Durchmesser,

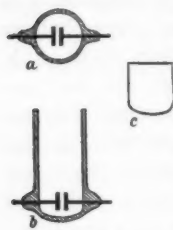


Fig. 3.

10,5 cm Höhe der Belegungen, 2,5 mm Glasdicke.) Für die Präparate mit grösseren Dielektricitätsconstanten war es praktischer, die Verhältnisse des Apparates zu vergrössern. Der Oscillator hatte dann 8,5 cm Durchmesser; die Röhren *MM* waren dementsprechend verlängert. — Die Condensatoren (Fig. 3) waren Glaskölbchen mit eingeschmolzenen kreisförmigen Platinelektroden von 5 bez. 4 mm Durchmesser, die sich in 1,2 mm Entfernung parallel gegenüberstanden. — Die verschiedenen Oscillatoren und Condensatoren wurden jeweilig so gewählt, dass sich die gesuchte Dielektricitätsconstante auf dem mittleren Teile der Curve *A* ablesen liess, weil dann der procentualische Fehler am geringsten ist (den Grund vgl. Drude, l. c. p. 289).

#### Abgeänderte Versuchsanordnung. (II.)

Der durch die Anwendung grösserer Oscillatoren erlangte Vorteil war nicht bedeutend, da wohl die Ordinatenpunkte der Curve *A* und *B* in Fig. 2 etwas weiter auseinander rückten, dafür aber die Maxima im Aufleuchten der Zehnderöhre unsicherer zu bestimmen waren, weil diese über ziemlich grosse Verschiebungen hin ansprach. Ausserdem waren für grosse Dielektricitätsconstanten die Unterschiede immerhin noch verhältnismässig klein; betrugen sie doch z. B. bei dem Kölbchen mit kleinen Elektroden (4 mm Durchmesser) für die Dielektricitätsconstante 40 und 80 nur ca. 13 mm. Schliesslich war die Benutzung grösserer Oscillatoren recht umständlich, da jedesmal die Dimensionen des ganzen Apparates geändert werden müssen. Und Kölbchen von noch geringerer Capacität anzuwenden ging deshalb nicht an, weil dann der grösste Teil der Kraftlinien die Platten nicht mehr senkrecht

1) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**. p. 635. 1902; Ann. d. Phys. **8**. p. 336. 1902.

durchsetzt hätte und dadurch uncontrolirbare Fehler in die Messungen hineingekommen wären.

Eine Methode nun ähnlich der, wie sie neuerdings von Drude<sup>1)</sup> zur Bestimmung von Selbstinductionen angewandt wurde, vermied die erwähnten Nachteile: bei Gebrauch ein und desselben Condensators liess sich die benutzte Wellen-

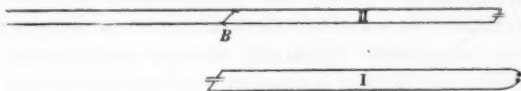


Fig. 4.

länge bequem variiren, ohne dass die Schärfe der Resonanz herabgemindert wurde. Die Methode beruht darauf, dass der Secundärkreis II mit dem darunter befindlichen Primärkreis I durch Verschieben der Metallbrücke *B* in Resonanz gebracht wird (vgl. Fig. 4).

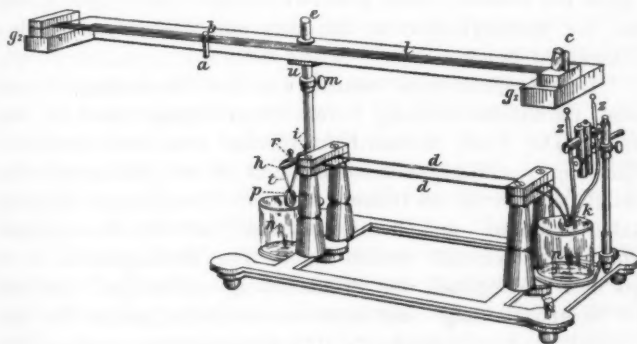


Fig. 5.

Der zu den Versuchen angefertigte Apparat hat folgende Dimensionen (vgl. Fig. 5).<sup>2)</sup> Die beiden 35 cm langen, 1,5 mm dicken Kupferdrähte *dd* laufen horizontal in einem Abstände von 3,5 cm parallel nebeneinander her. An ihrem einen

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 298. 1902.

2) Der Apparat wird vom Mechaniker W. Schmidt in Giessen angefertigt.

Ende sind sie etwas nach unten zusammengebogen und endigen in Messingkugeln  $k$  von 5 mm Durchmesser, an ihrem anderen Ende laufen sie in 1,6 cm lange Röhrchen  $r$  von 1,5 mm lichter Weite aus. In seitlich angebrachte Löcher der Messingkugeln  $k$  ragen die beiden nach oben gehenden Kupferdrähte  $zz$  hinein, die an zwei durch eine Feder verbundene Hartgummistücke befestigt und gegeneinander mit einer Mikrometerschraube verschiebbar sind. Durch diese Kupferdrähte  $zz$  wird die elektrische Zuleitung besorgt und gleichzeitig die Entfernung der Kugeln  $k$  regulirt. In die Röhrchen  $r$  passen zwei Kupferdrähte  $t$  hinein, die nach unten rechtwinklig umbogen und an ihrem anderen Ende auf Kupferscheiben  $p$  von 15 bez. 25 mm Durchmesser gelötet sind. Die Drähte  $t$  stecken fest in dem Hartgummistück  $h$  und werden so in passender Entfernung gehalten; in den Röhrchen  $r$  werden sie durch die kleinen Schrauben  $i$  befestigt. Die Kupferscheiben  $p$  stehen sich parallel gegenüber; ihr Abstand kann durch Verbiegen der Drähte  $t$  leicht geändert werden. Sie ragen, gerade wie die Messingkugeln  $k$ , in einen mit Petroleum gefüllten Glasnapf  $n$  hinein.

Der Secundärkreis besteht aus dem Condensator  $c$  und einer Paralleldrahtleitung  $l$  von 70 cm Länge in 2 cm Abstand. Die 2 mm starken Kupferdrähte sind durch Zwischenschaltung von Hartgummistücken auf einem Holzrahmen befestigt, der durch die Hülse  $u$  an dem 25 cm langen Messingstabe  $e$  hinauf- und herabgeschoben und mit der Klemmschraube  $m$  befestigt werden kann. Der Messingstab  $e$  ist so mit dem Untergestell der Primärleitung verbunden, dass sich die Secundärleitung  $l$  mit ihrer einen Hälfte gerade über der Primärleitung  $dd$  befindet. — Die Kupferdrähte  $l$  sind auf der einen Seite in das Hartgummistück  $g_1$  eingelassen und endigen in zwei mit Quecksilber gefüllten Löchern, in welche die Zuführungsdrähte des in einer Vertiefung sitzenden Condensators  $c$  hineinpassen (Anordnung wie bei Drude, l. c. p. 284 Fig. 5). Auf der anderen Seite klemmen sich die Drähte in zwei durch Holzschrauben aufeinandergepresste Hartgummileisten  $g_2$ . Die Länge der wirksamen Drahtleitung (Selbstinduction!) wird durch den Drahtbügel  $b$  variirt, dessen Verschiebung an einem vor den Drähten befindlichen Maass-

stabe abgelesen wird.<sup>1)</sup> Zur bequemen Handhabe ist unten an den Bügel *b* ein Hartgummigriff *a* angebracht, der durch seine Schwere noch ein festes Aufliegen des Bügels bewirkt.

Drei Plattenpaare *p* zur Veränderung der Primärschwingung wurden benutzt: das erste mit Platten von 15 mm Durchmesser in 10 mm Abstand, das zweite mit Platten vom selben Durchmesser in 1,5 mm Abstand, das dritte mit Platten von 25 mm Durchmesser in 0,8 mm Abstand. Man richtete es am besten so ein, dass die wirksame Secundärleitung nicht viel kürzer wurde als die primäre; sonst wurde die Intensität der Secundärschwingung geringer und man musste die Secundärleitung näher an die Primärleitung heranschieben. Der zumeist benutzte Abstand der beiden Leitungen betrug 10 bis 12 cm. Kleiner als 4 cm konnte man ihn nicht machen, da sonst die Primärleitung direct auf die Zehnderröhre wirkte. Diese lag auf der Secundärleitung in ca. 10 cm Entfernung vom Condensator *c* aus auf.

Beim Arbeiten mit den grösseren Plattenpaaren reichte die bei der „ursprünglichen Versuchsanordnung“ benutzte Tesla-transformation nicht aus. Es wurde dann ein Inductorium mit 15 cm Schlagweite genommen, die Primärspule der Tesla-transformation hatte sechs Windungen von 16 cm Durchmesser, die Secundärspule 98 Windungen von 10 cm Durchmesser, die Leydener Flasche 11,5 cm Durchmesser, 20 cm hohe Belegungen und 5 mm Glasdicke.

Bei der Anordnung II ist wegen der schwachen magnetischen Koppelung die Resonanz viel ausgeprägter, wie bei der zuerst beschriebenen. Denn wenn früher 10—12 einzelne Ablesungen zur Erreichung eines brauchbaren Mittelwertes nötig waren, genügten jetzt deren 3—5. Natürlich wurde dadurch die Schnelligkeit im Arbeiten bedeutend gefördert, während die procentualische Genauigkeit mindestens dieselbe blieb, für die grösseren Dielektricitätsconstanten eher noch besser wurde.

1) Dieser Maassstab ist der Deutlichkeit halber in Fig. 5 weggelassen.

### Aichflüssigkeiten und Krystallplatten.

Als Aichflüssigkeiten wurden benutzt Benzol-Aceton- und Aceton-Wassermischungen mit den Dielektricitätsconstanten 2,26, 3, 3,5, 4, 4,5 . . . 10, 11, 12 . . . 20,5, 25, 30 . . . 80,9. — Die Mischungsverhältnisse wurden nach den von Drude<sup>1)</sup> angegebenen Tabellen bez. Curven berechnet. — Die Aichflüssigkeiten wurden in gut verschlossenen Glasfläschchen aufbewahrt und nach dem Gebrauch weggeschüttet, damit nicht durch das schnellere Verdampfen des Acetons ihre procentualische Zusammensetzung geändert würde.

Die Krystallplatten, welche grösstentheils schon vor vier Jahren für das Physikalische Institut in Leipzig hergestellt waren und für deren Ueberlassung ich Hrn. Prof. Wiener an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte, hatten eine Dicke von 0,5—1,2 mm<sup>2)</sup>; ihre Grösse schwankte von Stückchen mit etwa 25 mm<sup>2</sup> Oberfläche bis zu Präparaten, die sich gerade noch in das Kölbchen zwischen die Condensatorplatten einführen liessen. Wie gesagt, kommt es auf ihre Grösse nicht sehr an, wenn auch Schnitte, wie in Fig. 3c angegeben, vorzuziehen sind. — Die Festlegung der Curve *B* (vgl. Fig. 2) in ihrer ganzen Ausdehnung war nicht nötig; es genügte meist, von *d* aus auf jeder Seite 2—3 Punkte zu bestimmen. — Durch die vorhandenen 4—6 Punkte liess sich dann gut eine Curve hindurchlegen, zumal man bei einiger Uebung an der Dicke und Grösse der Platte einen Anhaltspunkt dafür hatte, ob sich die Curve *B* viel oder wenig von *A* entfernen musste.

Sämtliche Beobachtungen geschahen in einem Zimmer mit annähernd constanter Temperatur ( $\vartheta = 19^{\circ}$ ).

### Krystallplatten mit sehr hoher Dielektricitätsconstante.

Da man die Dielektricitätsconstanten der Aichflüssigkeiten zwischen 1 und 80,9 variiren kann, ist unsere Methode ohne weiteres auf alle festen Substanzen mit den Dielektricitätsconstanten zwischen denselben Grenzen anwendbar. Für feste

1) P. Drude, l. c. p. 313.

2) Natürlich lassen sich, wenigstens nach der zweiten Methode, auch Platten von ganz geringer Dicke untersuchen (z. B. Dünnschliffe).



Körper mit grösserer Dielektricitätsconstante als 80,9 versagt sie dagegen. Für Rutil parallel und senkrecht zur optischen Axe und für Pyromorphit parallel zur Axe ergaben sich nun die Dielektricitätsconstanten grösser als die von Wasser. Für Rutil,  $\perp$ -Axe, dessen Dielektricitätsconstante nicht viel grösser als 81 ist, konnte man sich insofern helfen, dass man die Curven  $A$  und  $B_1$  in Fig. 6 bis zu ihrem wahrscheinlichen Schnittpunkte verlängerte. Es ergab sich so als Mittelwert

A Condensator mit Aichflüssigkeiten gefüllt.

B Condensator mit Aichflüssigkeiten und Krystallplatten gefüllt.

C Condensator II mit Aichflüssigkeiten gefüllt.

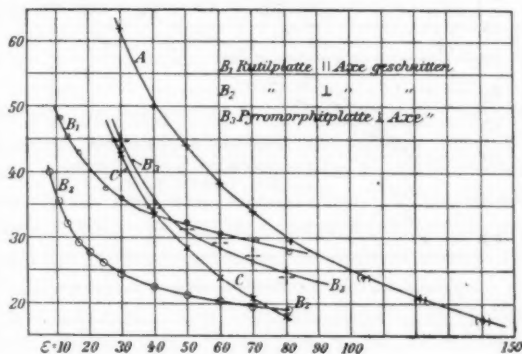


Fig. 6.

aus drei ganz unabhängigen Versuchen der Wert  $\epsilon = 89$ . Bei den beiden anderen Präparaten ging es nicht mehr an, aus den Verlängerungen der Curven  $A$  und  $B$  die Schnittpunkte zu bestimmen, da man für den weiteren Verlauf von  $A$  und  $B$  keinen Anhaltspunkt hatte. Den weiteren Verlauf von  $A$  kann man nun aber durch folgende Ueberlegung ermitteln. Hat man einen Condensator (Condensator II in Fig. 6) von grösserer Capacität als den benutzten, so wird dessen Aichcurve  $C$  unter  $A$  liegen. Die Capacitäten der beiden Condensatoren werden in einem bestimmten Verhältnis  $a$  stehen, das, wie durch vielfache Versuche nachgewiesen wurde, nahezu unabhängig von der Dielektricitätsconstante der Füllungen ist. Kennt man nun  $a$ , so kann man aus der Curve  $C$  die Curve  $A$

construiren, indem man die zu  $C$  gehörigen Ordinaten ungeändert lässt, dagegen die Abscissen mit  $d$  multiplicirt. Mit anderen Worten: wenn der Hilfscondensator mit einer Flüssigkeit von der Dielektricitätsconstante  $\varepsilon$  gefüllt eine bestimmte Einstellung der Brücke  $b$  (Fig. 5) ergibt, so bekommt man dieselbe Einstellung, wenn der sonst benutzte Condensator mit einer Flüssigkeit von der Dielectricitätsconstante  $\varepsilon \cdot a$  gefüllt ist. Auf diese Weise kann man sich  $A$  bis zur Dielektricitätsconstante  $80,9 \cdot a$ , in unserem Falle  $80,9 \cdot 1,75 = 141$  verlängern. Ein bestimmter Punkt dieser Curve wird jetzt

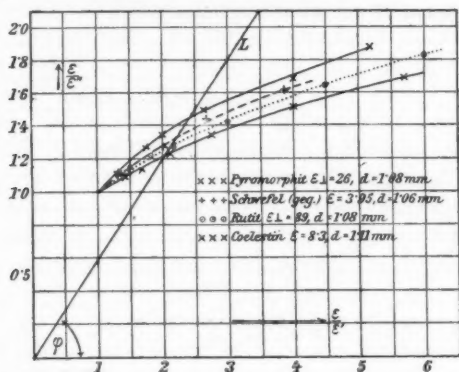


Fig. 7.

nun dieselbe Ordinate haben, wie der äusserste Punkt der Curve  $B_2$ , d. h. die beiderseitige Capacität ist dieselbe und die Platte hat eine Dielektricitätsconstante *mindestens* so gross, wie sie dem betreffenden Punkte der Curve  $A$  zukommt.

Die noch vorzunehmende Correction kann man durch folgende Ueberlegung ermitteln. Umgibt man eine Krystallplatte von der Dielektricitätsconstante  $\varepsilon$  in dem Condensator  $c$  mit einer Flüssigkeit von der Dielektricitätsconstante  $\varepsilon'$ , so wird die Capacität von  $c$  so gross, als ob er ganz mit einer Flüssigkeit von der Dielektricitätsconstante  $\varepsilon''$  beschickt wäre. Aus den Curven  $A$  und  $B$  der Figg. 2 und 6 kann man jetzt nun die zusammengehörigen  $\varepsilon/\varepsilon'$  und  $\varepsilon/\varepsilon''$  bestimmen und als Abscissen und Ordinaten in ein Coordinatensystem eintragen (Fig. 7). Die so für verschiedene Platten erhaltenen Curven

werden natürlich sämtlich durch den Punkt (1,1) hindurchgehen, sie sind, wie durch zahlreiche Versuche nachgewiesen wurde, so gut wie unabhängig von  $\varepsilon$ , dagegen in hohem Maasse abhängig von der ganzen Gestalt der Platten. Wie leicht einzusehen, wird die Curve einer Platte, die den Raum zwischen den Condensatorplatten möglichst gut ausfüllt, ziemlich flach verlaufen, während die Curven kleinerer Platten steiler geneigt sind. Zu zwei Platten von geometrisch gleicher Gestalt wird ein und dieselbe Curve gehören. Berücksichtigt man nun noch, dass der Winkel  $\varphi$  zwischen einer durch den Coordinatenanfangspunkt gezogenen Geraden  $L$  und der Abscissenaxe gegeben ist durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''},$$

so kann man bei bekannten  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  einer Krystallplatte von unbekanntem  $\varepsilon$  den Schnittpunkt von  $L$  mit den Curven bestimmen, die zu Platten von bekannter Dielektricitätsconstante gehören. Hat nun eine der letzteren Platten dieselbe geometrische Form, wie die zu untersuchende, so braucht man nur noch die Ordinate (Abscisse) des Schnittpunktes mit  $\varepsilon''$  ( $\varepsilon'$ ) zu multipliciren, um das unbekannte  $\varepsilon$  zu finden.

Natürlich wird dieser Wert durchaus nicht so genau, wie die direct gefundenen. Namentlich macht es Schwierigkeiten, zwei Platten von genau derselben Gestalt herauszufinden. Immerhin wird der Fehler kaum mehr als 10 Proc. betragen.

Die zu untersuchende Rutilplatte  $\perp$  zur optischen Axe geschnitten war 1,08 mm dick und hatte ziemlich unregelmässige Begrenzung. Es wurde deshalb von ihr mit Hülfe einer Gipsmatrize ein Abguss aus Schwefel hergestellt und die so erhaltene etwas dickere Platte sorgfältig abgeschliffen. Die Dicke betrug nach dem Schleifen 1,06 mm, also nur etwas weniger, wie die der Rutilplatte. Dieser ähnelte in der Form sehr die andere Rutilplatte ( $\parallel$  Axe geschnitten), doch wurde diese wohl von etwas mehr Kraftlinien durchsetzt. Deshalb wurde der Mittelwert der Schnittpunkte von  $L$  mit den beiden Curven in Fig. 7 genommen, nämlich

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon''} = 1,3, \text{ bez. } \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = 2,15,$$

wo  $\varepsilon''$  bez.  $\varepsilon'$  aus Fig. 6 zu 133 bez. 80,9 hervorgingen. *Es ergab sich dann als Dielektricitätsconstante in Richtung der Axe  $\varepsilon_{11} = 173$ .* — Die beiden anderen Curven der Fig. 7 gehören zu einer Pyromorphitplatte ( $\parallel$  Axe geschnitten), die etwas schmaler ist, als die beiden Rutilplatten, und zu einer Cölestinplatte, die den Raum zwischen den Condensatoren sehr gut ausfüllte. — Eine Pyromorphitplatte  $\perp$  zur Axe geschnitten konnte leider auf diese Weise nicht untersucht werden, da sie zu klein war und den Raum zwischen den Elektroden nur unvollständig ausfüllte. Ausserdem war es unmöglich, sie stets in genau gleicher Weise zwischen die Elektroden zu bringen, wie dies schon aus der unregelmässigen Verteilung der Curvenpunkte  $B_3$  in Fig. 6 hervorgeht. Der in der später folgenden Tab. 2 angegebene Wert 150 soll mehr den Charakter der Grössenordnung haben.

#### Zusammenstellung der Resultate.

Die dritte Columne der folgenden Tabellen zerfällt in zwei Unterabteilungen. In der mit I überschriebenen Zeile stehen die Resultate der ursprünglichen, in der mit II überschriebenen die der abgeänderten Versuchsanordnung. In der vierten Columne sind zum Vergleich die Brechungsindices der Substanzen für Na-Licht angegeben und zwar in der Ordnung, bez. mit derartiger Indexbezeichnung, dass die Quadratwurzel der Dielektricitätsconstanten nach der Maxwell'schen Regel mit dem entsprechenden Brechungsindex übereinstimmen müssten. Die Brechungsexponenten sind mit dem Zeiss'schen Krystallrefractometer ermittelt oder, falls die Bestimmung so wegen schlechter Oberflächenbeschaffenheit oder zu hohem Brechungsverhältnis nicht möglich war, bekannten mineralogischen Werken entnommen (\*). Von den „anderen Beobachtern“ der fünften Columne kommen in Betracht:

J. Curie, l. c. (C.)

R. Fellingner, l. c. (F.)

L. Boltzmann, l. c. (L. B.)

H. Starke, l. c. (S.)

Ch. Borel, Arch. phys. et. nat. (3) 30. p. 131. 1893 (C. B.).

Tabelle 1.  
Reguläre Krystalle.

Krystalle	Farbe etc.	$\epsilon$		$\nu$	$\epsilon$ And. Beob.
		I	II		
Steinsalz	völlig klar	5,50	5,60	1,5441	5,85 (C.) 6,29 (S.)
Sylvin	völlig klar	4,65	4,75	1,5900	4,94 (S.)
Flusspat	leicht getrübt	6,70	6,70	1,4340	6,80 (C.) 6,92 (S.)
Alaun	völlig klar	6,40	6,25	1,4558	6,40 (C.) 6,67 (S.)
Zinkblende	gelb, durchscheinend	7,74	7,85	2,369 (*)	—

Die Werte stimmen im allgemeinen gut mit denen von Curie und Starke erhaltenen überein. — Bei Steinsalz erklärt sich der Unterschied wohl durch die verschiedene Periode der Ladungsdauern. — Ausserdem wurden Bleiglanz und Pyrit untersucht; doch liess sich deren Dielektricitätsconstante wegen zu grosser Leitfähigkeit nicht bestimmen.

In der jetzt folgenden Tab. 2 sind in der dritten und fünften Columne zwei Werte angegeben. Der obere bez. untere wurde aus Schnitten parallel bez. senkrecht zur optischen Axe ermittelt, giebt also den Wert der Dielektricitätsconstante senkrecht zur optischen Axe bez. in deren Richtung an. In der vierten Columne steht dementsprechend der Brechungsindex des ordentlichen, bez. ausserordentlichen Strahles.

Wir sehen aus Tab. 2, dass im allgemeinen die optisch positiven (negativen) Krystalle auch dielektrisch positiv (negativ) sind. Eine Ausnahme machen Zirkon, Vesuvian und Pyromorphit. Gerade die beiden letztgenannten Mineralien ändern durch geringe Beimischung fremder Bestandteile leicht ihren optischen Charakter; bei Zirkon ist der Unterschied zwischen den beiden  $\epsilon$  überhaupt nur äusserst gering. — Die gefundenen Werte stimmen mit denen anderer Beobachter bei Quarz und Kalkspat innerhalb der beiderseitigen Fehlergrenzen überein. Bei Turmalin und Beryll erklärt sich die Verschiedenheit durch die Fussnote, die Curie (l. c.) seinen Werten zufügt: „Werte sicher zu gross. Die Dielektricitätsconstanten ein und derselben Substanzen vermindern sich beträchtlich mit der Ladungsdauer.“ Aus diesem Grunde sind die entsprechenden Werte von Curie eingeklammert.

Tabelle 2.

Optisch einaxige Krystalle.

Krystall	Farbe etc.	$\varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel}$		$\nu_0 \nu_E$	$\varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel}$ Andere Beob.	
		I	II			
Vesuvian	{ durchsichtig, gelblich grün, von zahlreichen kl. Sprüngen durchsetzt }	8,45 8,85	8,30 9,05	1,722 1,720 (*)	— —	—
Zirkon (Ceylon)	{ durchsichtig, an den zahlreichen kleinen Sprüngen und Rissen bräunlichgelb }	— —	12,8 12,6	1,9239 1,9682 (*)	— —	—
Rutil	{ metallisch glänzend, braunrot, mit inneren Reflexen }	— —	89 173	2,6158 2,9029 (*)	— —	—
Quarz	völlig klar	{ 4,36 4,60 }	{ 4,32 4,60 }	1,5442 1,5534	{ 4,49 (C.) 4,55 }	{ 4,69 (F.) 5,06 }
Beryll I	{ durchsichtig, schwach grüngefärbt }	{ 6,10 5,50 }	{ 6,05 5,50 }	1,5764 1,5709	{ (7,58) (6,24) (C.) }	{ 7,44 7,55 (S.) }
Beryll II	{ durchsichtig, schwach blau gefärbt }	{ 6,00 5,50 }	{ 6,05 5,55 }	1,5731 1,5681		
Turmalin	{ hellgrün, durchsichtig }	{ 6,80 5,53 }	{ 6,75 5,65 }	1,6462 1,6254	{ (7,10) (6,05) (C.) }	{ 7,13 6,54 (F.) }
Apatit	{ schwach lila gefärbt, stellenweise unrein }	{ 9,50 7,42 }	{ 9,50 7,40 }	1,632 1,628	— —	—
Kalkspat (Island)	völlig klar	{ 8,65 8,05 }	{ 8,50 8,00 }	1,6583 1,4864	{ 8,48 (C.) 8,02 }	{ 8,49 (F.) 7,56 }
Dolomit (Traversella)	{ farblos, doch wegen der vielen kl. Risse nur durchscheinend }	{ 7,75 6,60 }	{ 7,80 6,80 }	1,6920 1,5095 (*)	— —	—
Eisenspat (Siegen, Rheinprovinz)	{ durchscheinend, an den zahlreichen Sprungstellen braun }	{ 7,82 6,80 }	{ 7,90 6,90 }	starke neg. Doppelbr.	— —	—
Pennin	grün, durchsichtig	{ — 4,90 }	{ — 4,80 }	1,577 1,573	— —	—
Pyromorphit (Zschopau)	{ gelb, durchscheinend }	{ 26,5 — }	{ 26,0 ca. 150 }	neg. Doppelbrechung	— —	—

1) Hier sind wohl von Starke die beiden Richtungen verwechselt.

Tabelle 3.

Optisch zweiaxige Krystalle des rhombischen Krystallsystems.

Krystall	Farbe etc.	$\varepsilon_a$ $\varepsilon_b$ $\varepsilon_c$		$\nu_a$ $\nu_\beta$ $\nu_\gamma$	Andere Beobachter		
		I	II		$\varepsilon_a$ $\varepsilon_b$ $\varepsilon_c$		
Schwefel (künstlich aus CS <sub>2</sub> )	durchsichtig, gelb	3,55 3,80 4,63	3,62 3,85 4,60	1,9510 2,0875 (*) 2,2402	3,81 3,97 (L. B.) 4,77	3,59 3,89 <sup>1)</sup> 4,60	3,65 3,85 (C. B.) 4,66
Schwefel, gegoss. alt	schwefelgelb	3,90	3,90	—	—	—	3,60 (F.)
" " frisch	gelblichbraun	4,00	3,95	—	—	—	4,00 (C.) 4,05 (F.)
" " amorph.	braun	3,80	—	—	—	—	—
Aragonit I (Herrgrund in Ungarn)	farblos	9,90 7,70 6,70	9,80 7,68 6,55	1,6803 1,6853 1,5298	—	9,14 — (F.) 7,13	—
Aragonit II (Drensteinfurt, Westfalen)	farblos	10,00 7,80 6,60	9,80 7,70 6,55	1,6804 1,6852 1,5302	—	—	—
Cerussit (Grube Friedrichs- segen)	farblos	25,5 22,8 20,0	25,4 23,2 19,2	2,0780 2,0763 (*) 1,8037	—	—	—
Witherit	farblos, stellenweise mit Bleiglanz- einschlüssen	7,77 7,38 6,42	7,80 7,50 6,35	1,677 1,676 (*) 1,521	—	—	—
Topas	durchsichtig, wein- gelb, mit vielen kl. Sprüngen	6,72 6,72 6,25	6,65 6,70 6,30	1,6320 1,6329 1,6394	—	—	6,56 (C.)
Baryt I	farblos, völlig klar	7,60 12,30 7,55	7,65 12,20 7,70	1,6480 1,6370 1,6360	—	7,13 11,91 (F.) —	—
Baryt II	farblos, von zahl- reichen kl. Rissen durchsetzt	7,70 — 7,65	7,70 11,00 <sup>2)</sup> 7,73	— — —	—	6,97 10,09 (F.) 7,00	—
Cölestin I	durchsichtig, doch mit wenigen fremden Einschlüssen	7,90 17,8 8,10	8,10 <sup>2)</sup> 18,5 <sup>2)</sup> 8,30	1,6309 1,6234 1,6217	—	—	—
Cölestin II (Strontian)	durchsichtig, doch mit wenigen fremden Einschlüssen	— — —	7,70 18,50 8,30	1,6309 1,6234 1,6217	—	—	—
Anhydrit (Stassfurt)	durchsichtig	— 5,70 6,36	— 5,60 6,35	1,6104 1,5794 1,5693	—	—	—

1) Nach der Maxwell'schen Gleichung  $\varepsilon = \nu^2$  mit Hilfe der Cauchy'schen Dispersionsformel berechnet. 2) Schlechtes Präparat benutzt. 3) Schnitt war nicht genau orientirt.

Zu den Starke'schen Zahlen ist zu bemerken, dass sie „nicht streng als die Dielektricitätsconstanten in den Richtungen  $\parallel$  und  $\perp$  zur Axe anzusehen sind.“<sup>1)</sup> Daher erklärt sich ihr relativ kleinerer Unterschied voneinander.

Der tetragonale Zinnstein (aus Altenburg im Erzgebirge) hat wie Bleiglanz und Pyrit eine zu grosse Leitfähigkeit.

In Tab. 3 entsprechen die drei untereinander stehenden Werte einem makrodiagonalen, brachydiagonalen und basischen Hauptschnitt. In der ersten Zeile steht also der Wert der Dielektricitätsconstante parallel der Brachyaxe  $a$ , in der zweiten parallel der Makroaxe  $b$ , in der dritten parallel der Verticalaxe  $c$ . Die krystallographischen Orientirung ist durchweg nach Dana<sup>2)</sup> gewählt. Die Hauptbrechungsindices sind in entsprechender Weise geordnet.

Die dielektrischen Eigenschaften der zweiaxigen Krystalle stimmen im allgemeinen qualitativ *nicht* mehr mit den optischen überein. Nur bei Schwefel, Cerussit und Witherit gehört zur grössten (mittelsten, kleinsten) Dielektricitätsconstante auch der grösste (mittelste, kleinste) Brechungsindex. Interessant ist das Verhalten des Schwefels, der als *einzig*er der untersuchten Krystalle das Maxwell'sche Gesetz streng zu befolgen scheint. Wenigstens stimmen die berechneten und die gefundenen Werte ebenso wie bei Borel auffallend gut überein. — Baryt scheint, wie bereits Fellingner (l. c.) betont, dielektrisch einaxig in Richtung der Makrodiagonalen zu sein; der ähnliche Cölestin zeigt ebenfalls in Richtung der Makrodiagonalen einen auffallend grossen Wert, während die beiden anderen Constanten nicht sehr voneinander verschieden sind.<sup>3)</sup> Auch die Carbonate Aragonit, Cerussit und Witherit zeigen in den entsprechenden krystallographischen Richtungen qualitativ dieselben dielektrischen Eigenschaften. — Topas scheint dielektrisch einaxig in Richtung der Verticalaxe zu sein. — Die Constanten der beiden Aragonitkrystalle stimmen gut mit-

1) l. c. p. 641, Anmerkung.

2) J. D. Dana, Descriptive Mineralogy, New-York 1892.

3) Hr. Prof. Dr. Brauns war so liebenswürdig, die richtige Orientirung dieser Schnitte zu prüfen. Ich spreche ihm dafür, wie für manchen anderen liebenswürdigen Rat, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.



einander überein; ebenso die der Baryt- und Cölestinkrystalle bei den einwandsfreien Schnitten. — Anhydrit zeigte in Richtung der Makroaxe deutliche Absorption; diese konnte bei den übrigen Präparaten nicht bestimmt nachgewiesen werden, wenn auch einige Krystalle, z. B. Kalkspat, Dolomit, Eisenspat die Helligkeit im Aufleuchten der Zehnderröhre ein wenig zu vermindern schienen.

Die Werte stimmen mit denen von Fellingner qualitativ überein.

In Tab. 4 sind die Resultate schiefer Schnitte vereinigt. In der zweiten Columnne ist die Lage des Schnittes angegeben, in der dritten der Winkel seiner Normalen mit den Hauptaxen; in der vierten die gefundenen Werte für  $\varepsilon$ , in der fünften die nach der Formel<sup>1)</sup>:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\perp} \cos^2 \alpha + \varepsilon_{\parallel} \cos^2 \beta$$

bez.

$$\varepsilon = \varepsilon_a \cos^2 \alpha + \varepsilon_b \cos^2 \beta + \varepsilon_c \cos^2 \gamma$$

berechneten, wo die  $\varepsilon$  aus Columnne 3 der Tabellen 2 und 3 eingesetzt sind (mit Ausnahme von Schwefel, wo die aus der Maxwell'schen Gleichung  $\varepsilon = v^2$  berechneten Werte benutzt sind).

Tabelle 4.

Schiefe Schnitte optisch ein- und zweiaxiger Krystalle.

Krystall	Schnitt	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\varepsilon$ gefunden		$\varepsilon$ berechnet	
					I	II	I	II
Quarz	<i>P</i>	38° 13'	51° 47'	—	4,45	4,45	4,45	4,43
Kalkspat	Spaltstück	44 37 45	23	—	8,40	8,25	8,36	8,26
Schwefel	<i>P</i>	42 30 53	13	71° 40'	3,85	3,80	3,80	3,80
Baryt I	<i>d</i>	38 52 90	0 51	8	7,55	7,70	7,57	7,67
Cölestin II	<i>O</i>	90 0 38	0 52	0	—	14,7	—	14,6
	<i>M</i>	37 55 52	5 90	0	—	11,5	—	11,8
	Kante ( <i>OP</i> )	90 0 63	10 26	50	—	10,4	—	10,4

1) Diese Formel ergibt sich durch Transformation der Maxwell'schen Differentialgleichungen.

Wir sehen, dass die vierte und fünfte Columnne gut, zum Teil vorzüglich miteinander übereinstimmen.

Von monoklinem Gips wurden fünf Schnitte untersucht, die in Tab. 5 vereinigt sind.

Tabelle 5.

Gips.

Bezeichnung	Orientirung des Schnittes	$\epsilon$		$\epsilon$ And. Beob.
		I	II	
$a$	$\perp$ Axe $a$ (Klinodiagonale)	9,80	10,0	—
$a'$	$\parallel$ Axe $a$ , d. h. basisch. Pinakoïd	5,00	5,10	—
$c$	$\perp$ Axe $c$ (Verticale)	5,20	5,35	—
$c'$	$\parallel$ Axe $c$ , d. h. Orthopinakoïd	9,60	9,80	—
$b$	Spaltfläche, d. h. Klinopinakoïd ( $\perp$ Symmetrieaxe $b$ )	5,10	5,20	6,33 (C.) 5,04 (S.)

Wir sehen, dass die Schnitte  $a$  und  $c'$  einerseits und  $a'$  und  $b$  andererseits ziemlich denselben Wert ergeben. Zeichnet man nun, wie dies in Fig. 8 geschehen, die Plattensenkrechten in ein rechtwinkliges Coordinatensystem ein, indem man  $a'$  mit der  $X$ -Axe,  $b$  mit der  $Y$ -Axe,  $c$  mit der  $Z$ -Axe zusammenfallen lässt, so sieht man unmittelbar, dass die Dielektritätsconstante in Richtung  $a$  ein Maximum, in den dazu senkrechten Richtungen  $b$  und  $c'$  ein Minimum wird und in den anderen Richtungen mittlere Werte annimmt. Die Werte von  $b$  und  $c'$  unterscheiden sich noch dazu sehr wenig voneinander, sodass es fast den Anschein hat, als ob Gips

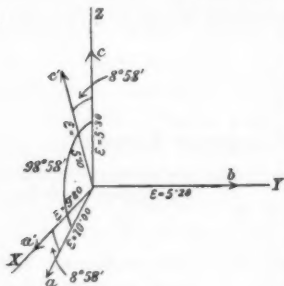


Fig. 8.

dielektrisch einaxig in Richtung der Klinodiagonalen ist. Natürlich könnte das nur mit Bestimmtheit behauptet werden, wenn noch weitere anders orientirte Schnitte untersucht würden. Immerhin bleibt es auffallend, dass die Dielektritätsconstante längs einer weder kristallographisch, noch optisch bevorzugten Richtung einen relativ so grossen Wert hat.

**Zusammenfassung der Hauptresultate.**

1. Die Maxwell'sche Regel  $\epsilon = v^2$  ist allein beim Schwefel bestätigt; bei den anderen Krystallen nie numerisch und nur teilweise der Richtung nach.

2. Der Unterschied zwischen den Dielektricitätsconstanten desselben Krystalles nach verschiedenen Richtungen („elektrische Doppelbrechung“) ist oft sehr gross (z. B. beim Pyromorphit, Rutil, Gips ca. 50 Proc.).

3. Einige Krystalle (Rutil, Pyromorphit) zeigen bei äusserst geringer Leitfähigkeit auffallend hohe Werte der Dielektricitätsconstanten (z. B. 173 und 150).

4. Vergleicht man die vom Verfasser gefundenen Resultate mit denen von Curie, so findet man dessen Ansicht (l. c.) bestätigt, dass die Dielektricitätsconstante von der Periode der Ladungsdauer bei Kalkspat, Quarz, Topas, Steinsalz, Alaun und Flussspat unabhängig, bei Beryll und Turmalin stark abhängig ist und zwar mit zunehmender Schwingungszahl abnimmt.

Giessen, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. September 1902.)

# 10. *Ueber störungsfreie Differentialmagnetometer;* *von H. du Bois.*

Die Ueberwindung der principiellen Schwierigkeit, Magnetometer ähnlich den störungsfreien Galvanometern anzuordnen, erscheint auch heute noch aussichtslos. Für Institute, wo genauere Beobachtungen nach den bekannten, bisher unentbehrlichen magnetometrischen Methoden jederzeit ausführbar sein sollen, sind Störungen nach wie vor überhaupt unzulässig.

Vor mehreren Jahren habe ich auf einen möglichen Weg hingewiesen<sup>1)</sup>, welcher vielleicht dort mit Vorteil zu betreten wäre, wo vorhandene unvermeidliche Störungen als gegeben zu betrachten sind, sofern sie nur gewissen Bedingungen noch genügen. Es scheint mir in solchen Fällen die Anwendung der für manche Zwecke unersetzlichen magnetometrischen Verfahren nicht ausgeschlossen, wenn auch nur mit geringerer Genauigkeit und grösserer Umständlichkeit durchführbar.

Die beiden Arten der Fernwirkung, die zu messende und die störende, unterscheiden sich in einer Beziehung. Erstere ist von Punkt zu Punkt veränderlich und für Punkte in besonderen Lagen mehr oder weniger einfach zu berechnen. Letztere ist zwar zeitlichen Aenderungen sehr unterworfen, aber bei grösserer Entfernung der Störungsquelle innerhalb eines gewissen Raumbereiches durch eine „gleichförmige“ Horizontalcomponente angenähert darstellbar; genügende Erfahrungen über die Ausdehnung jenes Bereiches bei verschiedenartigen Störungen liegen zur Zeit kaum vor. Es ergibt sich daher die Möglichkeit einer Differenzirung der beiden Fernwirkungen. Darauf beruht beispielsweise schon die Benutzung

1) H. du Bois, Verhandl. d. Physikal. Gesellsch. zu Berlin 15. p. 102. 1896.

eines Hilfsmagnetometers an einer Stelle, wo die zu messende Fernwirkung Null ist; es fungirt dann als Störungsdeclinometer und seine Angaben werden direct zur Correction derjenigen des eigentlichen Messmagnetometers verwertet. Denkbar ist ferner die Anwendung zweier Magnetometer in verschiedenen Abständen vom Versuchsmagnet  $NS$ , und zwar in erster Gauss'scher Hauptlage  $n_1 s_1$  und  $n_1' s_1'$  bez. in zweiter  $n_2 s_2$  und  $n_2' s_2'$  (Fig. 1). Wenn die Störung an beiden Stellen gleich und gleichgerichtet ist, so ist die Differenz der Ablenkungen, ebenso wie diese selbst, proportional dem magnetischen Moment von  $NS$ . Sie könnte durch geeignete mechanische oder optische Anordnungen auch direct zur Ablesung

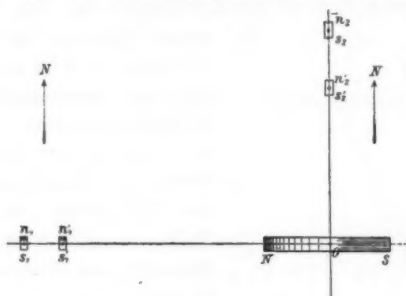


Fig. 1.

gelangen, vorausgesetzt, dass auch unter dem Einfluss rasch variirender Störungen die Bewegung beider Magnetgehänge vollkommen identisch wäre; hierzu müssten sie in genau gleicher Weise construirt sein. Der zeitliche Verlauf der vorkommenden Störungen ist überhaupt bei der Discussion von Schutzmaassregeln jeder Art ebenso zu berücksichtigen wie ihre Maximalwerte.

Denkt man sich jetzt in Fig. 1 zwei genau gleichstarke Magnete  $n_2 s_2$  und  $n_2' s_2'$  senkrecht zur nunmehr vertical gedachten Bildebene, und dabei entgegengesetzt gerichtet und starr verbunden. Man hat dann über der Mitte des Versuchsmagnets ein ideal-astatisches Gehänge, dessen Drehung bei Benutzung irgend einer constanten Richtkraft ohne weiteres die oben erwähnte Differenz darstellt. Ideal-astatische Gehänge, deren Teile genau entgegengesetzt gleiche Momente haben,

existiren bekanntlich nicht, bez. ist die Wahrscheinlichkeit der zeitlichen Constanz eines zufällig vorhandenen Idealzustandes eine sehr geringe. Im vorliegenden Falle wäre indessen die Stefan'sche Differentialastasirung anwendbar, indem etwa um den unteren — etwas stärkeren — Teilmagnet  $n_2's_2'$  ein kleiner flacher Eisenring vertical verschiebbar anzubringen wäre.<sup>1)</sup> Mittels dessen Höhenjustirung lässt sich dann das äussere — normale oder störende — Feld gerade so viel abschwächen, dass sein Product in das Moment von  $n_2's_2'$  gleich demjenigen von  $n_2s_2$  in das ungeschwächte Feld wird.

Am einfachsten ist es, den geschützten Teilmagnet an eine so entfernte Stelle zu verlegen, dass die Wirkung des Versuchskörpers dort zu vernachlässigen ist; das erfordert in-

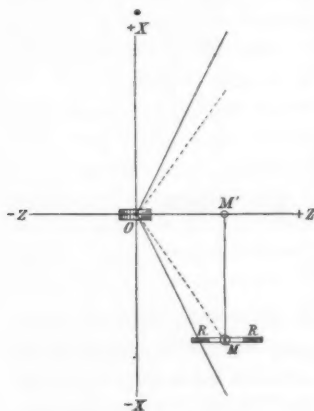


Fig. 2.

dessen ziemlich lange astatische Gehänge, welche mit Rücksicht auf den beschränkten Gleichförmigkeitsbereich der Störung in vielen Fällen bereits unzulässig sind. Man könnte indessen den Schutzring auch an eine Stelle ausschliesslich verticaler Wirkung des Versuchsmagnets bringen; bei seiner vorausgesetzten Flachheit wird er dann nur schwach magnetisirt werden. Eine von ihm herührende Horizontalcomponente dürfte dort, wo sich der ungeschützte Teilmagnet befindet, nicht zu befürchten sein; letz-

terer kommt nun an eine Stelle maximaler horizontaler Wirkung des Versuchskörpers.

1) J. Stefan, Wied. Ann. 17. p. 935. 1882; vgl. H. du Bois, Wied. Ann. 65. p. 24. 1898. — Man könnte dazu einen Flachring aus gestanztem Feinblech benutzen, wodurch verzögernden Wirbelströmen bei rasch variirender Störung vorgebeugt würde. Die genaue Parallelität der beiden Teilmagnete ist wesentlich eine Frage sorgfältiger Justirung; zu diesem Zwecke verbindet man sie zweckmässig mittels eines dünnen Aluminiumröhrchens, wodurch zugleich die Länge des Gehänges beliebig eingestellt werden kann.

Die gedachten singulären Stellen lassen sich folgendermaassen ermitteln: In grösserer Entfernung  $r$  von einem in der  $z$ -Richtung magnetisirten Körper vom Moment  $\mathfrak{M}$  (Fig. 2) wird dessen magnetisches Potential  $T$  gegeben durch den Ausdruck

$$T = \mathfrak{M} \frac{z}{r^3}.$$

Die entsprechenden Feldcomponenten sind daher

$$\mathfrak{H}_z = - \frac{\partial T}{\partial z} = \mathfrak{M} \left( - \frac{1}{r^3} + \frac{3z^2}{r^5} \right)$$

und

$$\mathfrak{H}_x = - \frac{\partial T}{\partial x} = \mathfrak{M} \frac{3xz}{r^5};$$

erstere schwindet zugleich mit dem Klammerausdruck, d. h. sofern

$$\frac{z}{r} = \cos \alpha = \sqrt{\frac{1}{3}},$$

also auf einem in Fig. 2 punktirten Kegel vom halben Oeffnungswinkel  $\alpha = \arccos \sqrt{\frac{1}{3}} = \arctg \sqrt{2} = 54^\circ 44' 8''$ .

Die  $x$ -Komponente dagegen erreicht bei gegebenem  $x$  ein Maximum für einen Wert von  $z$ , welcher sich ergibt aus der Bedingung

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x \partial z} = 3 \mathfrak{M} x \left( \frac{1}{r^5} - \frac{5z^2}{r^7} \right) = 0,$$

oder

$$\frac{z}{r} = \cos \alpha = \sqrt{\frac{1}{5}}.$$

Also auf einem zweiten, in Fig. 2 ausgezogenen Kegel vom halben Oeffnungswinkel  $\alpha = \arccos \sqrt{\frac{1}{5}} = \arctg 2 = 63^\circ 26' 6''$ .

Falls es sich um eine gleichförmig magnetisirte Vollkugel handelt, sind jene beiden Kegel mit den gesuchten geometrischen Orten bis an die Oberfläche dieses Körpers ohne weiteres identisch; in anderen Fällen nur in asymptotischer Weise, d. h. praktisch auf grössere Entfernungen. Die Abweichungen vom zweiten Kegel bei Magneten in Gestalt eines Ovoids sind

von Hrn. Nagaoka<sup>1)</sup> auf meine Veranlassung mathematisch und experimentell eingehend untersucht; bei kreisförmigen Versuchsmagneten liegen die Verhältnisse ähnlich. Was den ersten Kegel betrifft, so lassen sich die entsprechenden Abweichungen nach einem ganz ähnlichen Rechenverfahren ermitteln.

Bei Verwendung des Versuchsmagnets in erster Hauptlage liegt die horizontale  $z$ -Axe west-östlich; man wird den in irgend einer Weise senkrecht zur Bildebene gerichteten freien Teilmagnet  $M'$  auf diese Axe verlegen, den geschützten  $M$  dagegen in den entsprechenden Punkt des punktierten Kegels (wie in Fig. 2 dargestellt), wo der Versuchsmagnet nur eine zum Schutzringe senkrechte  $x$ -Komponente erzeugt.

Wendet man statt dessen die sogenannte Unipolarmethode an, so wird man in der Regel mit kürzeren astatischen Gehängen auskommen. Bei der alsdann verticalen Lage der  $z$ -Axe ist die Spur des geometrischen Ortes der Punkte

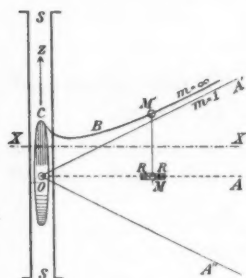


Fig. 3.

maximaler  $x$ -Komponente (Fig. 3) nach Hrn. Nagaoka eine Curve  $CB$ , welche die Spur  $O'A'$  des ausgezogenen Kegels zur Asymptote hat. Auf diese Curve kommt nun der zur Bildebene normale Teilmagnet  $M'$ , während  $M$  in der Aequatorealebene  $OA$  liegt, wo die  $x$ -Komponente schwindet.

Für beide Methoden lässt sich bei Benutzung eines Ovoids die Horizontalcomponente in  $M'$  berechnen; im allgemeinen wäre indessen die Aus-

wertung der ganzen Anordnung mittels eines Versuchs-ovoids von bekanntem magnetischen Moment vorzuziehen. Die erforderliche Länge des astatischen Gehänges ist offenbar nahezu proportional der Entfernung  $OM$ .

Die einzelnen Magnetbündel des Differentialgehänges sind nach bekannten Regeln derart anzuordnen, dass sie ein starkes Moment aufweisen; sie sind aber möglichst klein zu wählen, damit das Feld des Versuchsmagnets im Bereiche jedes einzelnen

1) H. Nagaoka, Wied. Ann. 57. p. 275. 1896.



von ihnen merklich gleichförmig sei; daraus folgt die Notwendigkeit einer Luftdämpfung. Im Gegensatz zu den Galvanometergehängen ist beim Dämpferflügel eine gewisse Trägheit nicht von Nachteil, und kann sogar zur mechanischen Stabilität wesentlich beitragen; es empfiehlt sich bekanntlich zwei Dämpferflügel in senkrechten Ebenen anzuordnen. Bei Benutzung von Spulen ist ferner ein möglichst symmetrischer und starrer Aufbau und die Vermeidung unconstanter, sowie allzu starker Ströme mit grosser Temperaturerhöhung im Interesse einer genauen und unveränderlichen Justirung der Compensation erforderlich.<sup>1)</sup> Bei der Unipolarmethode wird die Spule *SS* am besten symmetrisch zur horizontalen Halbirungsebene *XX* des astatischen Gehänges aufgestellt, wie in Fig. 3 angedeutet; ihre Wirkung ist dann möglichst gering und durch eine kleine Hülsspule compensirbar.

Wenn nun auch ein solches Differentialgehänge in einem merklich gleichförmigen Störungsfelde eine befriedigende Stabilität der Ruhelage zeigt, so versagt es, wie vorausszusehen, bei geringeren Entfernungen der Störungsquelle, etwa von der Ordnung 10 m; während ein kurzes halbgeschütztes Gehänge dann noch ruhiger hängt als ein einfaches unastatisches, nehmen die Ablenkungen in dem Maasse zu, als man ersteres verlängert.

Dies gilt übrigens auch für Galvanometergehänge mit Differentialastisirung, wie die von Hrn. Rubens und mir benutzten.<sup>2)</sup> Auch die von den Herren Th. Gray, Silv. Thompson, Hartmann und Braun, und neuerdings namentlich von Hrn. P. Weiss<sup>3)</sup> erfolgreich verwendeten verticalen astatischen Nadelpaare versagen theoretisch, sobald das Störungsfeld in ihrem Bereiche merklich ungleichförmig ist. Eine Nadel, deren Verteilung zu der genau vertical gerichteten magnetischen *z*-Axe symmetrisch, sonst aber willkürlich sei,

1) Vgl. hierzu G. Roessler, Inaug.-Diss. Zürich 1892.

2) H. du Bois u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 2. p. 84. 1900. Dementsprechend erweisen diese sich erfahrungsgemäss an einem, den Störungsquellen *nahe* liegenden Aufstellungsorte zuweilen weniger störungsfrei als unsere ebenda beschriebenen unastatischen Kugelpanzer-Galvanometer, bei denen die hier gedachte Wirkung ausgeschlossen ist.

3) P. Weiss, Compt. rend. 120. p. 728. 1895; Vgl. Silv. Thompson, The Electromagnet, 2. ed. p. 410. London 1892.

und zwar mit der Lineardichte  $i$ , unterliege dem Einfluss eines horizontalen Feldes  $\mathfrak{H}_x$ . Es wird dann eine ebenfalls horizontal gerichtete Kraft

$$\mathfrak{F}_x = \int i \mathfrak{H}_x dz$$

auf die Nadel ausgeübt, wobei über ihre ganze Länge zu integrieren ist. Da unter allen Umständen

$$\int i dz = 0,$$

so wird ebenfalls  $\mathfrak{F}_x = 0$ , wofern  $\mathfrak{H}_x = \text{const.}$ ; trifft letztere Annahme aber nicht mehr zu, so wird im allgemeinen  $\mathfrak{F}_x$  einen endlichen Wert aufweisen und daher die Nadel mit Bezug auf jede, nicht mit  $z$  identische Verticalaxe einem Drehmoment unterliegen. Bei allen derartigen Astasirungsverfahren wird daher die Stabilität der Ruhelage mehr oder weniger befriedigend ausfallen, je nach der Beschaffenheit der Störungen am Aufstellungsorte.

Dagegen hat Hr. Broca nachgewiesen, dass die von ihm beschriebenen, mit einem symmetrischen Folgepole versehenen Nadeln<sup>1)</sup> auch gegen ungleichförmige Störungsfelder gefeit sind. Vorausgesetzt wird nurmehr, dass deren räumliche Variation selbst eine gleichförmige, d. h. wenigstens  $\partial \mathfrak{H}_x / \partial z$  constant sei, was im allgemeinen bis auf Grössen zweiter Ordnung zutreffen dürfte. Ob derartige, bez. ähnliche Gehänge auch für magnetometrische Zwecke im obigen Sinne anwendbar sind, erscheint allerdings gerade des Folgepoles wegen fraglich; ich war bisher nicht in der Lage, mit Broca'schen Gehängen diesbezügliche Versuche anzustellen.

Falls die Entfernung der Störungsquelle von der Ordnung 100 m oder gar eines Kilometers ist, wird das beschriebene Verfahren sich brauchbar erweisen. Bei Störungen infolge vagabondirender Ströme<sup>2)</sup> im Untergrunde eines Laboratoriums könnte die Höhe der Aufstellung über der Kellersohle in Be-

1) A. Broca, Journ. de Physique (3) 6. p. 67. 1897.

2) Vgl. über vagabondirende Ströme: A. W. Rücker, Phil. Mag. (6) 1. p. 423. 1901; R. T. Glazebrook, l. c. p. 432; J. Edler, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 174. 1899.

tracht kommen; denn wenn auch das Störungsfeld selbst mit der Höhe nicht wesentlich abnehmen würde, so dürfte das doch mit dessen Ungleichförmigkeitsgrad infolge von ungleichmässiger Leitung durch Rohrnetze und dergl. der Fall sein. Angesichts dieser so verschiedenartigen Umstände empfiehlt es sich kaum für Differentialmagnetometer eine bestimmte Construction festzulegen; vielmehr lässt sich eine derartige Anordnung im Einzelfalle überall leicht zusammenstellen.

Utrecht, Universität, 20. August 1902.

(Eingegangen 2. September 1902.)

---

### 11. *Beiträge zur Kenntniss der lichtelektrischen Wirkung; von Theodor Wulf.*

Unter den zahlreichen Factoren, die bei der von Hallwachs<sup>1)</sup> zuerst beobachteten Zerstreuung negativer elektrischer Ladungen durch ultraviolettes Licht mitwirken, ist offenbar einer der bedeutsamsten der Umstand, dass die Reihe der lichtelektrisch wirksamen Körper sich mit der alten Volta'schen Spannungsreihe als im grossen und ganzen identisch erweist. Diese Uebereinstimmung wird ohne Zweifel bei der Erklärung des rätselhaften Phänomens auch eine besondere Beachtung finden müssen.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Nernst habe ich in dessen Laboratorium einige weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

#### Die Lichtquelle.

Als Lichtquelle für die ultravioletten Strahlen gedachte ich anfangs den Nernst'schen Glühkörper zu verwenden. Damit wäre eine Hauptschwierigkeit für die quantitative Untersuchung, die Inconstanz der Lichtquellen, gründlich beseitigt. Leider aber zeigte sich das Nernstlicht nicht reich genug an ultravioletten Strahlen. Die Effekte blieben meist innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler.

So griff ich wieder zur Bogenlampe. Zwischen einer Dochtkohle von 8 mm und einer Homogenkohle von 3 mm Durchmesser wurde mittels eines Stromes von 130 Volt und den entsprechenden Beruhigungswiderständen ein Lichtbogen von 3 Amp. erzeugt. Bei dieser hohen Spannung erwies sich die Ausbeute an ultraviolettem Licht als leidlich constant. So wurden einmal bei fünf hintereinander angestellten Versuchen für je 1 Min. Bestrahlung folgende Ablenkungen des Elektrometers beobachtet

64, 62, 63, 64, 62.

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 301. 1886.

Der Fall war aber ein ausnahmsweise günstiger; gewöhnlich kamen Schwankungen von etwa 10 Proc. nicht selten vor und stiegen in vereinzeltten Fällen auch auf 20 Proc. Deshalb erschien es wünschenswert, die Resultate noch mit einer anderen Lichtquelle zu controliren, die constante Resultate giebt.

Bekanntlich erhält man ein photochemisch sehr wirksames Licht, wenn Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd oder in Sauerstoff verbrennt. Schwefelkohlenstoff ist aber ungemein flüchtig und leicht entzündbar, weshalb man ihn nur in sehr zweck-

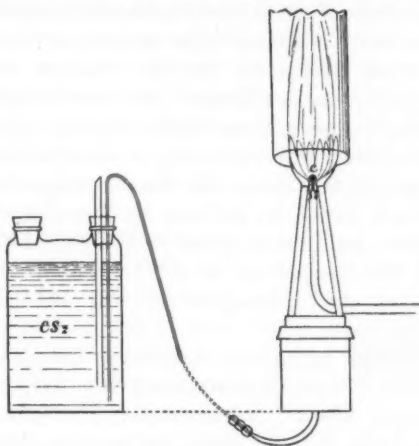


Fig. 1.

mässig eingerichteten Brennern benutzen kann. Es existirt seit langem eine Lampe von Sell und eine andere von Delachanal und Mernet, beide für photographische Zwecke construiert. Die letzte Lampe mischt die zwei Verbrennungsstoffe schon in einem Behälter und ist deshalb sehr zu Explosionen geneigt; die Selllampe dagegen dürfte für unsere Zwecke nicht intensiv genug sein. Nach mancherlei Versuchen habe ich eine Einrichtung getroffen, die durchaus explosions-sicher ist und doch ein sehr intensives Licht giebt. Eine kurze Beschreibung dürfte daher manchem erwünscht sein (vgl. Fig. 1).

Ein gewöhnlicher Petroleumrundbrenner mit seinem Docht wird unten mit einem kleinen Metallgefäß versehen zur Aufnahme des herabhängenden Dochtes. In den Boden dieses

Gefässes mündet aus der beliebig entfernt aufgestellten  $\text{CS}_2$ -Flasche ein Messingheber von ca. 2 mm innerem Durchmesser. Die Sauerstoffzufuhr geschieht durch ein Messingrohr in der Mitte des Brenners. Ein Kupferkugélchen *C* bewirkt eine gleichmässige Vermengung des Sauerstoffs mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen. Sobald dann der Brenner hinreichend erhitzt ist, hat man eine lebhaftere Verdampfung des  $\text{CS}_2$  durch den Docht hindurch und wenn dann Sauerstoff zugeleitet wird, erhält man ein intensiv weisses Licht von 20—30 cm Höhe. Zur Beruhigung der Flamme wird ein Metallcylinder von ca. 5 cm Durchmesser und 40—50 cm Höhe aufgesetzt. Dadurch wird der obere etwas flackernde Teil der Flamme von der Bestrahlung gänzlich ausgeschlossen und nur die Strahlen, die von dem unteren etwa 2 cm hohen weissen Flammenkegel ausgehen, gelangen zur Verwendung. — Der Behälter mit dem  $\text{CS}_2$ -Vorrat ist als Mariotte'sche Flasche eingerichtet, sodass bei einer einmal gewählten Stellung der Stand des  $\text{CS}_2$  in dem Lampenbehälter ganz constant ist. Sollte einmal durch irgend eine Störung der Dampfdruck in der Lampe sich steigern, so würde zunächst die Flüssigkeit in den Behälter zurückgedrängt.

Der Sauerstoff wurde einer käuflichen Bombe entnommen. Mit Hülfe eines Reducirventiles konnte der Ausfluss ebenfalls constant erhalten werden. Nebenbei sei nur noch bemerkt, dass man die gekauften Brenner meist ringsum sorgfältig verlöten muss; namentlich das Rohr zum Zuführen des Sauerstoffs sollte mit dem Inneren des oberen Brennerrandes gasdicht verbunden sein; ebenso muss der dreieckige Schlitz, durch den die Sauerstoffzuführung eintritt, durch ein Metallblech geschlossen werden. Die kleine Oeffnung, aus der die Stange zum Aufschrauben des Dochtes austritt, wurde mit einer kleinen Stopfbüchse abgedichtet. Doch dürfte es auch genügen, sie einfach zu verlöten, da es bei dem hohen Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs, wie sich gezeigt, auf die Stellung des Dochtes gar nicht ankommt. Kühlung der Lampe vermindert die Flammenhöhe.

Am besten wird man die Versuche unter einem Abzuge machen. Sonst könnte man auch den aufgesetzten Cylinder an ein Ofenrohr anschliessen und ins Freie führen. Uebrigens

sind die Dämpfe der entstehenden schwefligen Säure wohl unangenehm zum Atmen, aber durchaus nicht schädlich.

#### Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 angedeutet. In einem kugelförmigen Glasgefäß von 7 cm Durchmesser befindet sich die zu untersuchende Elektrode *a* von 3 cm Durchmesser. Ihr gegenüber befindet sich die andere Elektrode *b*, eine Platinspirale von fast derselben Grösse. Durch die seitlichen Ansatzröhren können Gase eingelassen werden. Das ultraviolette Licht dringt durch die 2 mm dicke Quarzplatte *Q* in das Gefäß und fällt durch die Lücken der Spirale *b* auf die Elektrode *a*. Wenn alles zur Beobachtung bereit ist, kann der Metalldeckel *D* vom Beobachtungsplatze aus mittels eines Schnurlaufes entfernt werden.

Die Spirale *b* wurde durch die Göttinger städtische Centrale auf + 220 Volt geladen. Indem dann *a* unter der Einwirkung des Lichtes negative Ladung an *b* ausstrahlte, lud es sich selbst positiv. Diese Ladung wurde am Elektrometer gemessen. Damit aber von *b* aus nicht direct über die Wände des Glasgefäßes hin eine Ladung von *a* erfolgen könne, war zwischen der Glaswand und dem Gummistopfen *S* rings eine zur Erde abgeleitete Stanniolfolie *F* angebracht. Isolationsfehler hätten so den Effect wohl verkleinern, aber nie vergrößern können.

Das Elektrometer war von der neueren verbesserten Form nach Dolezalek. Die Quadranten wurden bei der Beobachtung mit Bogenlicht durch zwei, beim Schwefelkohlenlicht durch drei Normal-Westonelemente geladen. Die zu messende Spannung wurde an die Nadel gelegt, weil dieselbe besser isolirte und nur geringe Capacität zeigte. Ohne Licht blieb das Elektrometer ganz in Ruhe; sowie der Deckel geöffnet wurde, setzte es sich in Bewegung; und ging dann, wenn das Licht nicht mehr einwirkte, langsam zurück, indem es seine Ladung durch

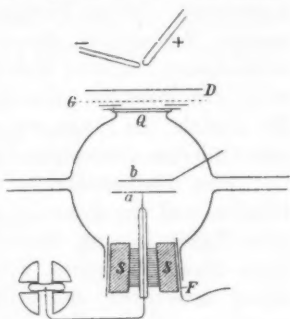


Fig. 2.

Isolationsfehler wieder verlor. Man konnte so leicht nach jeder Beobachtung den Zustand der Isolation prüfen. Eine Correctur wurde aber deswegen nicht angebracht, weil sie 1. ganz innerhalb des Bereiches der Lichtschwankungen blieb und 2. alle Resultate gleichmässig vergrössert hätte.

#### Versuchsergebnisse.

##### I.

Schon bald nachdem Hertz und Hallwachs den Einfluss des Lichtes auf elektrische Entladungen nachgewiesen, zeigten besonders Elster und Geitel, dass im allgemeinen die elektropositiven Metalle am stärksten negative Ladungen zerstreuen. Diesen Parallelismus auch auf durch Gase, besonders Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor, polarisirtes Platin auszudehnen, scheint bisher noch nicht versucht zu sein, obwohl das Potential elektrolytisch sich ausgesprochen ändert. Es entsteht die Frage, ob auch in diesem Falle der Hallwachseffect mit dem elektrolytisch gemessenen Potential steigt und fällt.

Eine Platinelektrode wurde elektrolytisch mit Sauerstoff beladen und ihr Potential gemessen gegen einen Zinkstab in einer  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung, hierauf wurde die Platte schnell aus dem Bade herausgenommen, getrocknet, auf ihren lichtelektrischen Effect untersucht, und wieder das Potential gemessen. Dann wurde die Elektrode erst schwächer, dann stärker mit Wasserstoff beladen und in derselben Weise verfahren. *Und es zeigte sich, dass in der That das sonst so unwirksame Platin in dem Maasse lichtelektrisch wirksam wird, als ihm durch Beladen mit Wasserstoff ein höheres Potential mitgeteilt wird.* Die Werte für die Elektrizitätszerstreuung bei starken Wasserstoffladungen waren bis 1000 Proc. grösser als diejenigen bei Sauerstoffladungen.

Die folgende Tabelle giebt einige so erhaltene Resultate. Die ersten drei Columnen enthalten die elektrolytisch gemessenen Potentiale gegen einen Zn-Stab in Volt vor und nach Beobachtung des Hallwachseffectes und den Mittelwert aus beiden. Die letzte Column giebt den zugehörigen Hallwachseffect in Scalenteilen des Elektrometers für 1 Min. Bestrahlung.

1 Volt an die Nadel gelegt giebt einen einfachen Ausschlag von 2 Strich. Als Lichtquelle diente der Kohlebogen



von 3 Amp. Platin, mit Wasserstoff von Atmosphärendruck beladen liefert bekanntlich gegen Zink eine Spannung von ca. 0,8 Volt, mit Sauerstoff ca. 1,9 Volt.

Tabelle I.  
Elektrode aus platinirtem Platin.

Potential gegen Zn			Hallwachs- effect
vorher	nachher	Mittel	
2,01	1,81	1,91	55
1,75	1,67	1,71	354
0,8	1,56	1,18	421

Ein anderes Mal wurde umgekehrt zuerst der Hallwachs-effect gemessen, dann das Potential, dann wieder der Hallwachseffect.

Tabelle II.  
Elektrode aus blankem Platin.

Hallwachseffect			Potential gegen Zn
vorher	nachher	Mittel	
60	139	100	1,55
384	480	432	1,31
632	528	580	1,14

Wenn die mitgetheilten Tabellen auch qualitativ durchaus beweisend sind für die Abhängigkeit des Strahlungseffectes vom Potential, so erlauben sie doch nicht etwa eine empirische Formel aufzustellen, nach welcher man den Hallwachseffect aus dem Potential im voraus berechnen könne. Einmal änderten sich gerade die extremen Potentialwerte während der Bestrahlung oft ganz bedeutend, namentlich nach einer vorausgegangenen starken Wasserstoffladung war es sehr schwer, die Activität der Platte wieder auf den früheren geringen Wert zurückzudrängen. Dann aber konnte man bei der Bogenlampe, die ich bei diesen ersten Versuchen ausschliesslich benutzte, nicht sicher sein, dass die Ausbeute an ultravioletttem Licht dieselbe war wie etwa vor einer halben Stunde.

Auch der bekannte Kunstgriff von Helmholtz, ein sehr dünnes Pt-Blech auf der einen Seite elektrolytisch zu laden

und auf der anderen zu bestrahlen, gab keine besseren Resultate. Während die eine Seite zum Beispiel schon starkes Sauerstoffpotential angenommen hatte, zeigte die Bestrahlung auf der anderen Seite noch deutlich die frühere Wasserstoffadsorption. In der Folge begnügte ich mich daher, den Hallwachseffect zu messen und qualitativ den Gang mit der Potentialdifferenz zu verfolgen. Die Adsorption erfolgte einfach durch Umgeben des Pt-Blechtes mit der betreffenden Gasatmosphäre. Die Zahlen geben den Ausschlag des Elektrometers für 1 Min. Bestrahlung. Die Stromstärke des Lichtbogens wurde immer auf 3 Amp. gehalten.

		Hallwachseffect	
Platinelektrode zu Anfang des Versuches:		120, 128, 124, 120.	Mittel 124
In $H_2$ -Atmosphäre 6 Stunden. Effect steigt allmählich auf:		732, 600, 588, 616.	Mittel 636
Luft in den Apparat gelassen. Darauf wurde beobachtet nach			
2 Min. in ruhender Atmosphäre . . . . .			620
5	" " "	" " " " " " " " " "	496
15	" " "	" " " " " " " " " "	420
22	" " "	" " " " " " " " " "	248
15 Std. 40	" " "	" " " " " " " " " "	260
16	" 16	" " " " " " " " " "	300
16	" 24	" " " " " " " " " "	476
16	" 26	" " " " " " " " " "	460
16	" 40	" " " " " " " " " "	476
17	" 12	" " " " " " " " " "	112
17	" 26	" " " " " " " " " "	368
17	" 49	" " " " " " " " " "	232
17	" 54	" " " " " " " " " "	224
21	" 20	" " " " " " " " " "	200
21	" 25	" " " " " " " " " "	196
39	" 25	" " " " " " " " " "	80
39	" 27	" " " " " " " " " "	84
5 Wochen ruhigen Liegens an der Luft . . . . .			68

Die Platte hatte zu Anfang schon schwache  $H_2$ -Ladung und einen mässigen Hallwachseffect. Trotzdem stieg die Wirksamkeit in einer Wasserstoffatmosphäre noch auf mehr als das Fünffache des Anfangswertes. In atmosphärischer Luft verlor sie sich langsam, wie auch die Wasserstoffladung sich all-

mählich zerstreute. Nach fünf Wochen war das Platinblech nur noch sehr schwach activ. Dass die Wirksamkeit durch einen Luftstrom immer verstärkt wird, ist eine schon öfters beobachtete Thatsache.

Umgekehrt mussten Ozon und Chlorgas den Effect noch weiter heruntersetzen als gewöhnlicher Sauerstoff, was der Versuch bestätigte.

#### Einfluss von Chlorgas.

1. Luft wurde durch Chlorkalk gesaugt und so mit Cl-Gas geschwängert in die Pt-Elektrode geleitet.

Zu Anfang in reiner Luft war der Effect für 1 Minute in  
 Scalenteilen 75, 81, 84, 78 . . . . . Mittel 80  
 Cl-haltige Luft durchgesaugt 40 Min. Effect pro Minute 46,  
 45, 47, 53 . . . . . Mittel 48  
 H<sub>2</sub> durchgesaugt. Der Hallwachseffect steigt innerhalb 6 Std.  
 stetig auf . . . . . 123

2. Cl-Gas wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein dargestellt. Die Platinelektrode war gut mit Putzpomade gereinigt und polirt.

Bogenlicht 3 Amp. Folgende Elektrometerschläge für 1 Min. Bestrahlung wurden gefunden:

Anfangszustand 166, 156. Mittel 161.

Wasserstoff eingelassen, gut getrocknet und gereinigt.

Nach Min.	14	32	40	54
Effect	436	510	562	580

Wasserstoffstrom wurde abgebrochen und mit Cl-Gas geschwängerte Luft an die Elektrode geleitet.

Nach Min.	10	13	17	20	25
Effect	72	44	28	30	24

Wasserstoff, eingeleitet wie oben.

Nach Min.	2	7	13
Effect	30	60	292

#### Einfluss von Ozon.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und durch die stillen Entladungen eines Inductoriums in einem Ozonisator ozonisirt. Die benutzte Platinelektrode war anfangs sehr

stark zerstreud infolge eines dreitägigen Aufenthaltes in reinem Wasserstoff.

Effect für 1 Min. Bestrahlung zu Anfang 702, 744, 744. Mittel 730.

Ozonhaltiger Sauerstoff eingeleitet. Zum Trocknen eine Flasche mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. vorgeschaltet.

Nach Min.	5	10	25	45	85	97	100	110
Effect	672	668	234	148	140	120	110	112

Atmosphärische Luft durchgesaugt in beständigem Strom einer Wasserstrahlpumpe, eine Trockenflasche vorgelegt.

Nach Min.	1	8	25	30	40
Effect	158	278	308	354	330

Ozon eingeleitet, nicht getrocknet.

Nach Min.	1	5	8	18	28	40
Effect	174	80	66	70	56	36

Zimmerluft durchgesaugt.

Nach Min.	2	12	140	144	160
Effect	62	84	166	178	200

Nicht getrocknetes Ozon eingeleitet.

Nach Min.	2	12	21
Effect	84	60	42

Wasserstoff eingeleitet.

Nach Min.	1	6	27
Effect	72	86	210

Die Versuche zeigen, dass Platin mit Wasserstoff beladen vielleicht 10 mal so activ ist, als ohne diese Ladung in gewöhnlicher Luft. Durch Chlor und Ozon wird umgekehrt die Wirkung noch bedeutend herabgesetzt, alles in Uebereinstimmung mit der Reihenfolge der Potentiale der Gase  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ .

In Bezug auf die Wasserstoffladung ist noch zu bemerken, dass sie sich sehr langsam wieder verlor, und selbst nach einer kürzeren anodischen Polarisation nach einiger Zeit sich wieder geltend machte, als wenn die verschiedenen Polarisationen sich übereinander lagerten, ohne sich vollständig zu neutralisiren.

Bei Ozon besonders ist noch zu beachten der Einfluss der Feuchtigkeit. Wie die letzte Tabelle zeigt, war in feuchtem

Ozon schon nach 1 Min. der lichtelektrische Effect auf die Hälfte seines früheren Wertes gesunken, während eine solche Verminderung in trockenem Ozon erst nach ca. 15 Min. zu beobachten war.

Dass es sich bei diesen Versuchen um einen Einfluss des Mediums handelt, ist vollständig ausgeschlossen. Einmal sind die Einflüsse des Mediums bei weitem nicht so gross, dann auch wurde die verstärkte Wirksamkeit ebensogut in Luft als Medium beobachtet, wenn die Elektrode elektrolytisch polarisirt war.

Schon verschiedene Forscher haben bei ihren Untersuchungen einen Einfluss des Mediums festgestellt. Verschiedene Medien haben natürlich vor allem die Wirkung, dass sie das ultraviolette Licht verschieden stark absorbiren, und da die Unterschiede recht beträchtlich sind, so können nur solche Resultate miteinander verglichen werden, bei denen dieser Umstand beachtet wurde.

Aber auch abgesehen davon geben diese Beobachtungen, soweit sie sich auf Platinelektroden in Wasserstoff (und ähnliche Anordnungen) beziehen, nach den hier mitgetheilten Untersuchungen nicht ohne weiteres den reinen Einfluss des Mediums zu erkennen, sondern zunächst und vorzugsweise die Wirksamkeit der durch das Medium veränderten Elektroden. Das dürfte besonders gelten von der Beobachtung Righi's<sup>1)</sup>, welcher fand, dass Platin und Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre sich merklich dem Zink nähern. Vielleicht gehört auch hierher, wenn E. Wiedemann und H. Ebert<sup>2)</sup> den Einfluss des Lichtes auf die Funkenbildung zwischen Platinelektroden in einer  $H_2$ -Atmosphäre „viel deutlicher ausgesprochen“ finden als in Luft.

## II.

Nachdem die vorliegenden Beobachtungen ganz zweifellos gezeigt haben, dass die lichtelektrische Wirksamkeit des Platins durchaus mit dem Potential des adsorbirten Gases parallel geht, sollte man nun auch einen Einfluss des Mediums er-

1) A. Righi, Rend. R. Accad. dei Lincei. 4. p. 860. 1888.

2) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 259. 1888.

warten, etwa so, dass der Hallwachseffect um so stärker wäre, je grösser die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und der umgebenden Atmosphäre. Diese Frage hängt aufs innigste zusammen mit einer anderen Frage, die für die Natur des Vorganges von entscheidender Bedeutung ist, nämlich ob die Elektrizitätszerstreuung durch das Licht auf einem chemischen Prozesse beruht oder nicht.

Schon aus den Versuchen P. Lenard's<sup>1)</sup>, der selbst bei den allerstärksten Verdünnungen keine besondere Abnahme der Wirkung wahrnehmen konnte, geht hervor, dass, wenn hier überhaupt das Gas des Mediums eine Rolle spielt, dann ganz minimale Mengen genügen, um die Erscheinung hervorzurufen. Das zeigt auch folgende einfache Ueberlegung. Vorausgesetzt, dass mit jedem Elektron ein Atom bewegt wird, braucht man zum Umsatze eines Grammatoms die Elektrizitätsmenge 96 450 Coul., also für ein Milligrammatom 96, rund 100 Coul. Die Stromstärke, die von einer bestrahlten Elektrode ausgeht, ist bei sehr activen Stoffen von der Grössenordnung  $10^{-6}$  Amp. meist nur  $10^{-9}$  Amp. Ein solcher Strom müsste also  $10^8$  bez.  $10^{11}$  Sec. oder mehr als 3 bez. 3000 Jahre fliessen, um 1 Milligrammatom zu befördern.

Einen chemischen Umsatz direct mit der Waage oder dergleichen zu bestimmen ist also einstweilen aussichtslos. Dagegen könnte man wohl unter der Annahme, dass Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Platins reagirt, den eingeleiteten Wasserstoff sorgfältig von Sauerstoff reinigen, und dann, wenn auch kein vollständiges Erlöschen der Activität, so doch wenigstens eine Abnahme derselben constatiren, die dann beim Einleiten von Sauerstoff wieder verschwinden müsste.

Noch deutlicher müssten gut polirte Zinkelektroden in ganz reinem Wasserstoff etwas von ihrer Wirksamkeit einbüssen, um dann beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff wieder stärker activ zu werden.

Der Umstand, dass die Luft ultraviolette Strahlen stärker als Wasserstoff absorhirt, wirkt im entgegengesetzten Sinne und kann hier also die Vergrösserung des Effectes nicht bewirken. In der Literatur findet man hin und wieder die Be-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 2. p. 365. 1900.

hauptung, dass die Natur der Gase von keinem Einfluss auf den Effect wäre, gewöhnlich unter Berufung auf die Arbeiten von Stoletov<sup>1)</sup> und Breisig.<sup>2)</sup> Ersterer giebt überhaupt nicht an, wie er für Reinheit der Gase gesorgt, letzterer betont ausdrücklich, er habe nach sehr grossen Unterschieden der Gasatmosphäre gesucht, um die günstigsten Versuchsbedingungen aufzufinden. Thatsächlich widersprechen sich die Resultate der verschiedenen Forscher gerade in diesem Punkte nicht selten, weshalb ich von einer weiteren Kritik hier Abstand nehmen will.

Es kam also vor allem darauf an, möglichst reinen, namentlich aber sauerstofffreien Wasserstoff herzustellen. Der Wasserstoff wurde aus Zn in  $H_2SO_4$  gewonnen und zunächst durch eine Lösung von  $KMnO_4$  geleitet. Dann passirte er ein Rohr mit festem KOH und  $CaCl_2$ , dann folgten zwei Rohre mit Platinasbest, welche beständig durch eine Flamme auf mehr als  $100^\circ$  erhitzt wurden. Darauf wurde nochmals zuerst mit concentr.  $H_2SO_4$  und dann mit  $P_2O_5$  getrocknet. Endlich folgte noch ein Rohr mit Platinasbest und dann die Kugel mit der zu bestrahlenden Elektrode. Gummischläuche wurden nicht verwendet, sondern die Röhren ineinander geschoben und dann entweder mit Hg abgedichtet oder mit Siegellack verkittet. Damit auch rückwärts kein Sauerstoff in den Apparat hineindiffundiren könne, war die Oeffnung zum Ausströmen des Gases nochmals durch ein Platinasbestrohr und durch  $H_2SO_4$  conc. versichert. Zum Ein- und Auslassen der Luft war unmittelbar vor und hinter der Kugel ein Dreiweghahn angebracht, weil Sauerstoff und Wasserstoff durch das Platinasbest sofort zur Explosion gebracht wären. — Aber trotz aller Vorsichtsmaassregeln blieben die Unterschiede doch klein, so klein, dass man sie nicht mit Sicherheit von den Schwankungen der Bogenlampe unterscheiden könnte, wenn sie nicht einmal ganz regelmässig sich eingestellt hätten, und zweitens bei der Controle durch das viel ruhigere Schwefelkohlenstofflicht sich als durchaus reelle Aenderungen erwiesen hätten. Es seien deshalb meine Beobachtungen kurz zusammengedrängt hier angeführt.

1) Stoletov, *Compt. rend.* 107. p. 91. 1888.

2) F. Breisig, *Inaug.-Diss.* Bonn 1891.

Platinelektrode mit  $H_2$  beladen.

Elektrometerablenkung für 1 Min. Bestrahlung mit Bogenlicht von 3 Amp.

Nach verschiedenen Vorversuchen mit  $H_2$ -Ladung begann 4<sup>b</sup> 22<sup>m</sup> Nachm.  
von neuem die Zuleitung von reinem Wasserstoff.

Effect	13 Min. nach Anfang der H-Füllung	157
"	35 " " " "	180
"	50 " " " "	205
"	60 " " " "	216

Damit hat der Effect sein Maximum erreicht, bei weiterer Zuleitung fällt er wieder.

Effect	90 Min. nach Anfang der $H_2$ -Füllung	211
"	100 " " " "	184
"	115 " " " "	145

Nach 125 Min. wurde  $H_2$ -Zufluss abgeschnitten und Luft eingelassen.

"	5 Sec. den Apparat geöffnet. Effect	157
145 Min.	Die wasserstoffbeladene Elektrode steht in Luft	198
	Luft durchgesogen mit dem Munde, dann Beobachtung	259
Nach 2 Tagen	hat sich die Wasserstoffladung soweit zerstreut, dass der Effect in Luft sinkt auf ca.	130

## Dieselbe Elektrode.

Bestrahlung mit der Bogenlampe von 3 Amp. 1 Min.

Nach Beginn der  $H_2$ -Zuleitung.

$\frac{1}{4}$ Stunde	Ausschlag	58
$\frac{1}{2}$ "	"	64
1 "	"	74
$1\frac{1}{2}$ Stunden	"	82
2 "	"	92
$2\frac{1}{2}$ "	"	105
3 "	"	114
5 "	"	127
8 "	"	130

In der Nacht trat eine Unterbrechung ein, die Wasserstoffbeladung muss zurückgegangen sein. Am folgenden Morgen wurde die Beobachtung wieder aufgenommen 8<sup>b</sup> 12<sup>m</sup> und gefunden:

Nach Stunden	1	2	3	$3\frac{1}{2}$	—	—	$4\frac{1}{2}$	—
Effect	108	94	92	124	142	147	144	153



Damit war das Maximum der Wirkung erreicht. Nun folgte Abnahme:

Nach Stunden	5	8	9		
beob. Effect	109	88	101	98	100

Jetzt wurde durch eine Trockenflasche Luft eingelassen.

25 Luftbläschen eingelassen.	Effect	114
Noch 50 Luftbläschen dazu.	„	138

Dieselbe Platinelektrode.

Die Elektrode steht schon zwei Tage in  $H_2$ -Atmosphäre, daher zu Beginn der Beobachtung das Maximum schon überschritten ist. Wir beobachten den zweiten abfallenden Teil der Curve.

Zeit	8 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup>	8 <sup>h</sup> 24 <sup>m</sup>	8 <sup>h</sup> 26 <sup>m</sup>	9 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>	9 <sup>h</sup> 16 <sup>m</sup>	9 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup>
Effect	88	83	76	73	65	67

9<sup>h</sup> 23<sup>m</sup> wurde in den Apparat Luft eingelassen. Beobachtet wurde nach

2 Min.	5 Min.	8 Min.
97	99	97

Bei allen angeführten Beobachtungen erreichte die Zerstreuung in reinem Wasserstoff nach einiger Zeit ein Maximum und fiel dann allmählich um 33 Proc. dieses Wertes, um dann beim Einlassen von Luft ungefähr auf den Maximalwert zurückzugehen. Der ganze Verlauf der Beobachtung am Platin stellt sich demnach in drei Phasen dar. Zuerst wird das Platin mit Wasserstoff beladen. Der Hallwachseffect steigt bedeutend an. Bei weiterem Zuleiten wird die Umgebung der Elektrode sehr arm an Sauerstoff, der Effect sinkt. Endlich wird wieder Sauerstoff eingelassen. Die Elektrode ist stark mit  $H_2$  beladen, die Umgebung reich an Sauerstoff, der Effect kehrt auf sein Maximum zurück.

Dieselben Versuche wurden dann auch mit demselben Resultat an einer Zinkelektrode gemacht, wo natürlich ein Ansteigen des Effectes am Anfang ausgeschlossen war. Das Zink war nicht amalgamirt, sondern wurde nur von Zeit zu Zeit frisch polirt. Nach dem Poliren nahm die Activität anfangs bedeutend ab, später viel langsamer. Dann setzten die

Beobachtungen ein. Lichtquelle war die Bogenlampe mit 3 Amp. Wegen der viel grösseren Empfindlichkeit des Zinks wurde jedesmal nur 10 Sec. lang bestrahlt.

#### Zinkelektrode.

Zu Anfang in atmosphärischer Luft	180, 184, 182	Mittel	182
9 <sup>h</sup> 36 <sup>m</sup> H <sub>2</sub> eingeleitet. Nach 8 Min. beobachtet			187
In der Zeit von 1—2 Std. nach Beginn des H-Zuflusses wurde ab-			
gelesen	105, 115, 126, 131, 85, 110, 126	Mittel	117
11 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> ca. 50 Luftbläschen eingelassen, darauf Effect			140
noch 60       "       "       "       "			147

#### Dieselbe Elektrode.

Es sollte der Versuch gemacht werden, wie weit der Effect sich herunterdrücken lasse, wenn die Zuleitung von reinem Wasserstoff sehr lange ausgedehnt wurde. Aber nach ca. 20 Std. konnte keine weitere Verminderung mehr wahrgenommen werden, obwohl die Beobachtung bis 43 Std. fortgesetzt wurde.

2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. nach Beginn der H <sub>2</sub> -Zuleitung war der Effect bei			
5 Sec. Bestrahlung	177, 172, 173	Mittel	174
Nach 20—25 Std. wurden beobachtet:	138, 118, 126, 136,		
	112, 118, 117, 127, 111, 135, 137, 117, 130, 128, 130,		
	110, 146, 112, 116, 126, 126, 124, 124, 120	Mittel	124

60 Luftbläschen eingelassen 154

100 Bläschen 130, 134 Mittel 132

#### Wasserstoff zugeführt und beobachtet.

Nach Min.	2	6	12
Effect	134	122	112

10 Luftbläschen . . . . 142

Wasserstoff, nach Min.	15	18	21
	114	128	96

60 Luftbläschen: Effect 148.

Die vorstehende längere Zahlenreihe wurde auch mitgeteilt, um eine ungefähre Vorstellung von der Zuverlässigkeit der benutzten Lichtquelle zu geben. Sie zeigt, dass die Constanz der Bogenlampe eben nicht sehr gross ist. Es wurden deshalb die letzten Versuche noch einmal mit der Schwefelkohlenstofflampe nachgeprüft.

Zinkelektrode in Wasserstoff.

Bestrahlung 1 Min. lang.

Nach 5 Std. 0 Min. Aufenthalt in reinem $H_2$	Effect	274
" 5 " 2 " " " "	"	286
" 5 " 4 " " " "	"	239
Luft eingelassen, nach 2 Min.	Effect	264
" " " 4 " " "	"	289
$H_2$ eingeführt, nach 4 Min.	Effect	249
" 6 " " " " "	"	283
" 8 " " " " "	"	217
Luft, nach 1 Min.	Effect	264
" 3 " " " " "	"	299
Nach Aufenthalt in $H_2$ von 4 Min.	Effect	255

Bemerkt sei nur noch, dass alle diese Zahlen innerhalb 25 Min. abgelesen wurden, während welcher Zeit die Lampe ohne Störung brannte.

Die folgende Versuchsreihe wurde in derselben Weise innerhalb einer Stunde gewonnen.

Zinkelektrode in $H_2$ , zu Anfang	Effect	244
Nach 2 Std. 30 Min.	"	212
" 2 " 38 " " " "	"	173
" 2 " 38 " " " "	"	168

Sauerstoff aus einer Bombe ohne Trocken- und Reinigungsmittel eingeleitet.

Nach 2 Min.	Effect	253
" 5 " " " " "	"	249
" 10 " " " " "	"	256
" 11 " " " " "	"	259

Wasserstoff rein, nach 2 Min.	Effect	208
" 4 " " " " "	"	203
" 6 " " " " "	"	211

Sauerstoff wie oben, nach 2 Min.	Effect	248
" 4 " " " " "	"	231
" 6 " " " " "	"	236

Wasserstoff rein, nach 2 Min.	Effect	230
" 4 " " " " "	"	201
" 6 " " " " "	"	203
" 8 " " " " "	"	207

Atmosphärische Luft, nach 2 Min.	Effect	213
" 4 " " " " "	"	218

Wasserstoff ohne Reinigungs- und Trockenmittel.

Nach Min.	3	5	7	9
Effect	208	203	209	201

Wasserstoff rein und trocken, nach 8 Min. 180

„ 11 „ 187

In Luft, nach 1 Min. 209

„ 3 „ 224

„ 5 „ 231

Die Tabelle zeigt, dass auch Zn in ganz reinem Wasserstoff weniger wirksam ist, als in ungereinigtem  $H_2$ ,  $O_2$  und Luft.

Die erhaltenen Resultate lassen sich sämtlich in dem Satze zusammenfassen: „Die Lichtempfindlichkeit ist um so grösser, je grösser die Potentialdifferenz Elektrode/Umgebung.“ Dabei ist das Vorzeichen der Potentialdifferenz zu beachten. Es wäre eine sehr dankenswerte Arbeit, diese Anschauung in ihren weiteren Konsequenzen zu prüfen, wobei aber immer auf Spuren von Verunreinigungen und auf die Absorption der verschiedenen Gase für ultraviolettes Licht zu achten wäre.

Eine sehr interessante Erscheinung konnte ich beobachten an einer Silberelektrode in Chlorgas. Es zeigten sich da ganz enorme Unterschiede in der Empfindlichkeit, je nachdem das Chlorgas feucht oder trocken war. Zunächst sollte ja der Effect, da eine Silberelektrode selbst von Cl-Dämpfen angegriffen wird, in Cl heruntergehen. Das that er aber in gut getrocknetem Cl nicht merklich, sobald aber die Trockenmittel entfernt wurden, sank der Effect bedeutend, und wenn dann wieder trockenes Cl zugeleitet wurde, stieg der Effect oft ganz ungeheuer auch über die Werte bei blankem Silber hinaus.

#### Silberelektrode.

Frisch polirt. Lichtbogen 3 Amp. Ausschlag für 1 Min. Bestrahlung.

In Luft 173, 178, 159, 188, 170 Mittel 173

Luft mit Chlordampf durchgesaugt ohne Trockenmittel.

Nach Min.	2	5	120	123
Effect	135	106	22	18

Die Chlorluft wurde durch  $H_2SO_4$  conc. getrocknet.

Nach Min.	5	50	52	75
Effect	27	752	870	1005

Nicht getrocknete Chlorluft durchgesaugt.

Nach Min.	2	10	20	60
Effect	987	583	324	46

Ein anderes Mal wurde feuchtes Chlor nicht wie hier, 2 Std., sondern nur 20 Min. durchgeleitet. Da stieg der Effect hernach beim Durchleiten von trockenem Gas nur auf etwa 400; erreichte aber diesen Wert auch schon nahezu nach 15 Min., vollständig nach 30 Min.

Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich kurz so zusammenfassen:

1. Platinelektroden mit Wasserstoff beladen sind lichtelektrisch in hohem Grade wirksam, mit Sauerstoff, Chlor, Ozon polarisirt werden sie sehr unempfindlich. Damit ist die Gültigkeit des Gesetzes vom Parallelismus der elektrolytisch gemessenen Spannung mit der lichtelektrischen Wirksamkeit auch für mit Gasen polarisirtes Platin bewiesen.

2. Die im zweiten Teil dieser Arbeit mitgetheilten Beobachtungen lassen sich so erklären, dass die lichtelektrische Wirksamkeit abhängt auch von der Natur des Mediums, insofern als die Wirksamkeit um so grösser wird, je grösser die chemische Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und ihrer Atmosphäre. Sollte sich diese Ansicht bestätigen, so würde damit zugleich wahrscheinlich gemacht, dass die Zerstreuung der Elektrizität durch das Licht mit einem chemischen Vorgang verbunden ist.

3. Von einiger praktischer Bedeutung ist das Resultat, dass sich mit Schwefelkohlenstoff in Sauerstoff ein recht wirksames und ruhiges Licht herstellen lässt, das für quantitative Untersuchungen sich als recht brauchbar erwiesen hat.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für seine beständige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Inst. f. phys. Chem., 6. August 1902.

(Eingegangen 8. August 1902.)

**12. Zur Demonstration der Fluorescenz;  
von Hans Lehmann.**

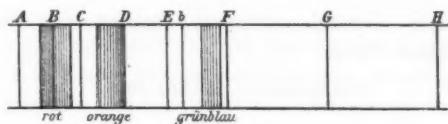
Gelegentlich der Herstellung von Strahlenfiltern mittels Teerfarbstoffen gelangte ich zu einer Combination, welche die merkwürdige Eigenschaft zeigte, Licht verschiedener Farbe ins Auge gelangen zu lassen, je nachdem man von der einen oder der anderen Seite durch das Filter hindurchsah. Besonders auffallende Resultate ergab die spectroscopische Prüfung eines solchen Filters, indem dasselbe ein vollkommen verschiedenes Absorptionsspectrum zeigte, je nachdem das Licht in der einen oder der anderen Richtung hindurchging.

Eine solche Combination besteht aus zwei Filtern, von denen das eine einen fluorescirenden Farbstoff enthält, während das andere die Strahlen hindurchlässt, welche die Fluorescenz des ersteren erregen; ausserdem muss das nicht fluorescirende Filter an der Stelle des Fluorescenzspectrums des ersteren einen Absorptionstreifen besitzen. Innerhalb dieses dunklen Streifens erscheint dann der helle, oder bei zusammengesetzter Fluorescenz die hellen Streifen des Fluorescenzspectrums des einen Filters, wenn dieses dem Spalt des Spectroskopes zugekehrt ist. Geht aber das Licht von der anderen Seite hindurch, so wird das Fluorescenzspectrum vollständig absorbiert.

Eine besonders wirksame Zusammenstellung ist folgende, wobei die Concentrationen etwa so zu wählen sind, dass angegebene Absorption eintritt:

	Farbstoffe	Absorption
1. Filter	Brillantgrün	$B \frac{1}{2}$ $C-D \frac{1}{2}$ $E$ ; $F \frac{1}{2}$ $G$ —Ultraviolett
2. Filter	Rhodamin	$D-b \frac{1}{2}$ $F$
3. Filter	Auramin	$b \frac{3}{4}$ $F$ —Ultraviolett

Das Grün, welches das erste Filter hindurchlässt, erregt die orangerote Fluorescenz des Rhodaminfilters, welche Farbe vom dritten Filter hindurchgelassen wird. Dieses dritte Filter hat nur den Zweck, das überflüssige Blau zu absorbieren, sodass man folgende drei helle Streifen auf dunklem Grunde im Spectroskop sieht:



Hierbei ist der Streifen bei  $C\frac{1}{2}$   $D-D$ , der das Fluorescenzspectrum des Rhodamins repräsentirt, der hellste von den drei Streifen. Er hat bei  $D$  eine scharfe Kante und klingt von da an allmählich ab. Natürlich sieht man in diesem Fluorescenzstreifen keine Fraunhofer'schen Linien.

Lässt man das Licht in der umgekehrten Richtung hindurchgehen, so wird der orangerote Streifen vollständig absorbiert, und man sieht nur noch den dunkelroten und den grünblauen. Ein kleines Taschenspectroskop reicht zu einer derartigen Untersuchung vollständig aus; die Lage des Fluorescenzstreifens kann man durch ein Vergleichsspectrum oder durch eine Mikrometerteilung im Ocular bestimmen.

Sieht man mit freiem Auge erst in der einen, dann in der anderen Richtung durch dieses Filter, so gewinnt man den Eindruck von Complementärfarben, namentlich in den Schattenpartien der betrachteten Gegenstände (Fensterkreuz etc.).

Der Versuch gelingt schon mit Farblösungen in Reagenzgläsern oder besser Cuvetten. Bequemer aber sind (des Umkehrens wegen) Trockenfilter, von denen wieder den Lackfiltern vor den Collodium- und Gelatinefiltern der Vorzug zu geben ist, weil die körperreiche Lackschicht mehr Farbstoff aufnehmen kann.

Oben beschriebene Filterzusammenstellung eignet sich auch bei intensiver Lichtquelle und nicht allzu starker Vergrößerung zur objectiven Demonstration der Fluorescenz, wenn das Filter

vor den Spalt gesetzt wird, von dem ein schwach dispergirendes Prisma ein Spectrum erzeugt.

Selbstverständlich kann man nach der beschriebenen Methode die Fluorescenzspectren auch anderer Farbstoffe etc. demonstrieren, wenn man nur ein geeignetes Erregungs- und Absorptionsfilter zu dem Fluorescenzfilter findet, was bei der grossen Menge von Farbstoffen ja sehr leicht ist.

München, Optisch-astronom. Institut von Steinheil,  
August 1902.

(Eingegangen 5. August 1902.)

---



13. *Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases; von Felix M. Exner.*

Unter dem obigen Titel hat Hr. A. Schmidt in diesen Annalen<sup>1)</sup> eine Kritik meiner gleichnamigen Arbeit<sup>2)</sup> veröffentlicht, in welcher er mir vorwirft, die beiden specifischen Wärmen  $c_p$  und  $c_v$  verwechselt zu haben. Nachdem mir dieser Vorwurf nicht gerechtfertigt erscheint, gestatte ich mir, zur Aufklärung die Ableitung der angegriffenen Gleichung zu geben.

Es handelt sich um die Bedingung constanter Energie in einer der Wirkung einer constanten Schwerkraft unterliegenden Gassäule vom Querschnitt Eins, von nach oben unendlicher Länge und adiathermanen Wänden. Man geht hierbei zweckmässig von der Gleichung für die zugeführte Wärme aus, da die Nullsetzung derselben gleichbedeutend ist mit der Constantsetzung der in verschiedenen Formen vorhandenen Energie, und die letzteren sich schwerer übersehen lassen. So hat meines Erachtens Hr. Schmidt bei seiner Ableitung der in Frage kommenden Gleichung einen Teil der Energie, die zur Ausdehnung des Gases verwendet wurde, weggelassen, wodurch er zu einem von dem meinigen verschiedenen Resultate gelangt. Für die Masseneinheit ist die zugeführte Wärmemenge  $dq$ ; dieselbe wird theils in innere Energie, theils in Arbeit verwandelt nach der Gleichung  $dq = du + A p dv$ , wo  $u$  die innere Energie der Masseneinheit,  $p$  der Druck,  $v$  das specifische Volumen des Gases ist und  $A$  das Wärmeäquivalent bedeutet; leider ist in meiner oben citirten Arbeit eine Inconsequenz unterlaufen, indem im Ausdruck für die Entropie das Äquivalent  $A$  benutzt, in dem für die Energie dasselbe weggelassen wurde.

Wird nun die Gleichung  $p v = R T$  als gültig angenommen, wo  $R$  die Gasconstante,  $T$  die absolute Temperatur ist, ferner

1) A. Schmidt, Ann. d. Phys. 8. p. 924. 1902.

2) F. M. Exner, Ann. d. Phys. 7. p. 683. 1902.

das Gesetz für die Druckabnahme mit der Höhe  $dp = -\rho g dh$  verwendet, so ergibt sich leicht:

$$p dv = R dT + g dh;$$

da  $du = c_v dT$  ( $c_v$  spezifische Wärme bei constantem Volumen,  $c_p$  dieselbe bei constantem Druck), so ist

$$dq = c_v dT + R dT + Ag dh \quad \text{oder} \quad dq = c_p dT + Ag dh;$$

für das Differential der Masse  $dm$  ist dieser Wert

$$dq \cdot dm = (c_p dT + Ag dh) dm$$

und für die Masse der ganzen Luftsäule  $M$  beträgt er:

$$\int dq \cdot dm = \int (c_p dT + Ag dh) dm;$$

dieser Wert soll nach der gestellten Bedingung Null sein, also

$$0 = \int d(c_p T + Ag h) dm,$$

oder, da sich die Integration auf die Masse bezieht:

$$\int (c_p T + Ag h) dm = \text{const.};$$

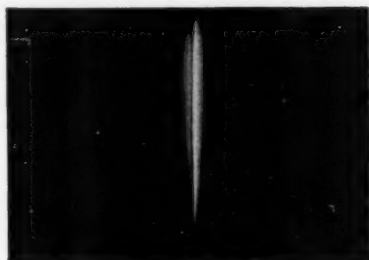
nachdem in unserem Falle  $dm = \rho dh$  ist, so folgt die in meiner früheren Arbeit enthaltene Gleichung

$$\int_0^{\infty} (c_p T + Ag h) \rho dh = \text{const.}$$

Eine Verwechslung der specifischen Wärmen  $c_p$  und  $c_v$  liegt also nicht vor, aber allerdings wäre eine solche, wie Hr. Schmidt in Punkt 2 seiner Ausführungen hervorhebt, für das Resultat im vorliegenden Falle gleichgültig. Was Punkt 3 daselbst betrifft, so war es nicht meine Absicht, „die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes bei den Zustandsänderungen schwerer Gase“ zu beweisen, sondern aus dem zweiten Hauptsatz die Bedingung des Gleichgewichtszustandes abzuleiten (wie in meiner oben citirten Arbeit ausdrücklich angegeben); es setzt also auch nicht mein Beweis das zu Beweisende voraus.

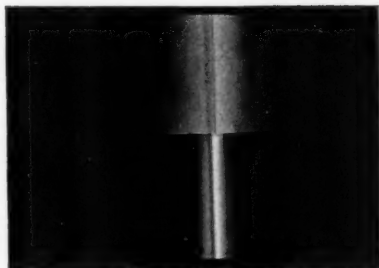
(Eingegangen 20. September 1902.)

Fig. 1.



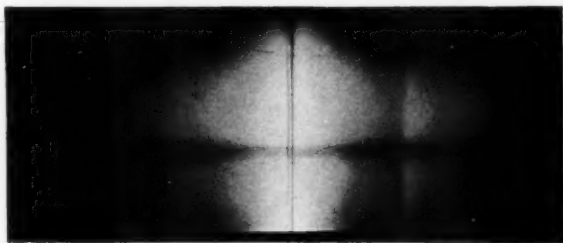
4003.

Fig. 2.



4003.

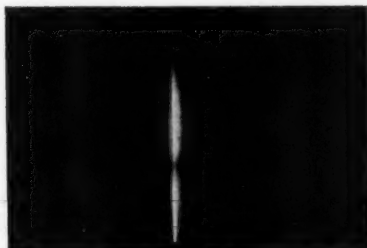
Fig. 3.



4003.

4636.

Fig. 4.



4972





Fig. 1.



Fig. 2.

H Konen.



